

Schwermetallkomplexe
der Äthylendiamin-tetraessigsäure und
der Nitrilo-triessigsäure

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von

ELSI FREITAG

von Glarus und Elm

Begutachtet von Herrn
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1954

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Schwermetallkomplexe
der Äthylendiamin-tetraessigsäure und
der Nitrilo-triessigsäure

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophischen Fakultät II der
Universität Zürich

von

ELSI FREITAG

von Glarus und Elm

Begutachtet von Herrn
Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

ZÜRICH 1954

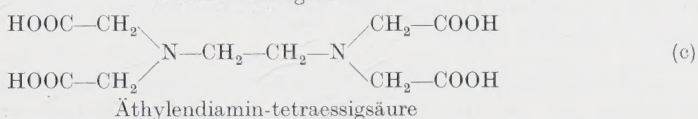
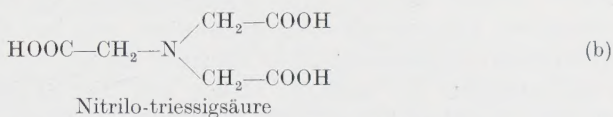
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. AG., Basel

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von
Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH
ausgeführt worden. Ich möchte ihm an dieser Stelle
für seine stets gewährte Hilfe und Förderung herzlich
danken.



Einleitung.

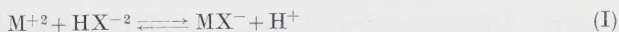
Die vorliegende Arbeit behandelt die Komplexbildung von Schwermetallen mit zwei Derivaten der Imino-di-essigsäure. Es sind dies die Nitrilotriessigsäure (abgekürzt H_3X) und die Äthylendiamin-tetraessigsäure (abgekürzt H_4Y).



Die quantitative Aufklärung von Komplexgleichgewichten in wässriger Lösung gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Komplexchemie. Es wurden deshalb in neuerer Zeit verschiedene Methoden entwickelt, um diese Aufgabe zu lösen¹⁾.

J. Bjerrum hat zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Aminkomplexen erstmals die bei der Komplexbildung auftretenden pH-Effekte ausgewertet²⁾. Diese Methode der Untersuchung von Komplexgleichgewichten durch Messung von pH-Effekten ist in der Folge von *G. Schwarzenbach* verallgemeinert und mit Erfolg auf zahlreiche Komplexbildungsvorgänge angewandt worden.

Die Stabilitätskonstanten der Erdalkalikomplexe der Nitrilo-triessigsäure und der Äthylendiamin-tetraessigsäure sind von *Schwarzenbach* schon vor längerer Zeit bestimmt worden³⁾. Die Reaktion, die dazu verwertet wurde, lautet (für Nitrilo-triessigsäure als Komplexbildner):



Die Gleichgewichtskonstante K_I des Vorgangs (I) lässt sich durch Messung einer Serie von pH-Werten an verschiedenen Gleichgewichtsmischungen leicht berechnen und aus K_I ergibt sich die Komplexbildungskonstante

$$K_{MX} = \frac{[MX]}{[M] \cdot [X]}$$

¹⁾ Siehe *A. E. Martell & M. Calvin*, „Chemistry of the Metal Chelate Compounds“, New York 1952.

²⁾ *J. Bjerrum*, „Metal Ammine Formation in Aqueous Solution“, Kopenhagen 1941.

³⁾ *G. Schwarzenbach* und Mitarbeiter, *Helv.* **28**, 828 (1945); **32**, 1175 (1949).

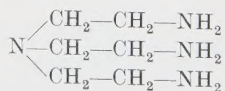
nach der Beziehung:

$$K_{MX} = K_I \cdot K_{HX}, \text{ wobei } K_{HX} = \frac{[HX]}{[H] \cdot [X]}$$

Dieser einfache Weg zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten K_{MX} führt aber in vielen Fällen nicht zum Ziel. Verwendet man an Stelle des Erdalkalimetalls ein Schwermetall, das viel stabilere Komplexe bildet, so lässt sich die Reaktion (I) nicht mehr rechnerisch auswerten. Der Grund liegt darin, dass das Gleichgewicht (I) viel zu stark nach rechts verschoben ist. Dadurch werden im Gleichgewichtsgemisch die Konzentrationen von M^{+2} und HX^{-2} sehr klein und lassen sich nicht mehr genügend genau berechnen. Das Gemisch von M^{+2} und HX^{-2} verhält sich wie eine starke Säure, und man sieht sich deshalb denselben Schwierigkeiten gegenüber wie bei der Bestimmung von Aciditätskonstanten starker Säuren. So ist verständlich, dass für die Verbindungen (b) und (c) bisher nur die Stabilitätskonstanten der weniger stabilen Alkali- und Erdalkalikomplexe potentiometrisch gemessen worden sind.

Die vorliegende Arbeit wird zeigen, dass es durch geeignete Modifizierung des bei den Erdalkalien benutzten Verfahrens möglich ist, auch die Bildungskonstanten der sehr stabilen Schwermetallkomplexe der Nitrilo-triessigsäure und Äthylendiamin-tetraessigsäure zu bestimmen. Dazu sei einleitend folgendes bemerkt:

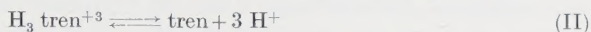
Man kann die Schwierigkeiten, die sich bei der Auswertung von Reaktion (I) bei Schwermetallen ergeben, nur dadurch überwinden, dass man das Gleichgewicht auf irgendeine Art nach links zu verschieben sucht. Es wurde zunächst daran gedacht, den Komplexbildner HX^{-2} nicht mit dem Metallion selbst, sondern mit einem schwerlöslichen Salz desselben umzusetzen. Infolge der Konstanz des Löslichkeitsproduktes würde dann eine bestimmte, sehr kleine Metallionenkonzentration vorliegen. Es war nun aber schwierig, schwerlösliche Metallsalze zu finden, die eine Metallionenkonzentration von der gewünschten Grössenordnung liefern. Zudem pflegen sich bekanntlich heterogene Gleichgewichte nur langsam einzustellen. Man suchte deshalb neue Wege zur Festlegung einer sehr kleinen Metallionenkonzentration. *Ackermann* fand schliesslich dafür eine elegante Methode, die darin besteht, den Komplexbildner HX^{-2} mit einem Hilfskomplex des Metallions umzusetzen¹⁾. Als Hilfskomplexbildner erwies sich das Triamino-triäthylamin (= „tren“) als besonders günstig²⁾:



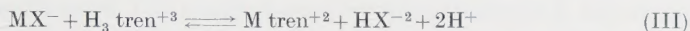
¹⁾ *H. Ackermann & G. Schwarzenbach, Helv. 32, 1543 (1949).*

²⁾ Darstellung des Trihydrochlorids $\{[H_3 \text{ tren}]Cl_3\}$ nach *Ristenpart, B. 29, 2531 (1896).*

Titriert man ein Gemisch von äquivalenten Mengen $\text{H}_3 \text{tren}^{+3}$, HX^{-2} und Schwermetallsalz mit KOH, so stellt sich im stark sauren pH-Bereich zunächst das Gleichgewicht (I) ein. Gibt man nun weiter Alkali zu, so steigt der pH-Wert nicht direkt zum Puffergebiet

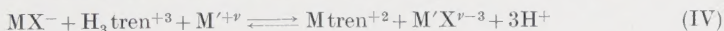


sondern es bildet sich ein neues Puffergebiet, das folgender Austauschreaktion entspricht:



Liegt dieses Puffergebiet in günstigem pH-Bereich, so lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_{III} der Reaktion (III) und damit die gesuchte Komplexbildungskonstante K_{MX} bestimmen.

Das Gleichgewicht (III) ist aber nur dann genügend stark nach rechts verschoben, wenn der sich bei höherem pH ausbildende „tren“-Komplex des Schwermetalls wesentlich stabiler ist als der Komplex MX^- . Ist dies nicht der Fall, so liefert das Gemisch von MX^- und $\text{H}_3 \text{tren}^{+3}$ einfach das Puffergebiet der Reaktion (II), oder es laufen die beiden Vorgänge (II) und (III) nebeneinander ab in einem Puffergebiet, das nicht viel tiefer liegt als dasjenige von (II). Um auch in diesen Fällen die Austauschmethode anwenden zu können, setzte *Ackermann* dem Gemisch von HX^{-2} , $\text{H}_3 \text{tren}^{+3}$ und Schwermetallsalz ein weiteres Metallion M' zu, das mit dem Triamino-triäthylamin gar keinen oder zumindest einen nur schwachen Komplex bildet und dessen Komplexonkomplex unstabiler ist als der des ausgetauschten Schwermetalls M. Beim Austausch des Metalls M zwischen dem Komplexon und dem Triamin wird sich dann an Stelle von HX^{-2} der Komplex $\text{M}'\text{X}$ bilden, so dass die folgende Reaktion (IV) abläuft:



Die freie Bildungsenergie der Partikel $\text{M}'\text{X}$ erhöht die freie Energie der Austauschreaktion, wodurch das Gleichgewicht stärker nach rechts zu liegen kommt als bei Abwesenheit des Hilfsmetalls M' . Auf diese Weise wird es meistens möglich, das Puffergebiet rechnerisch auszuwerten.

Diese Austauschverfahren wurden von *Ackermann* an den Äthylendiamin-tetraacetatkomplexen des Zn^{+2} -, Fe^{+2} - und Cu^{+2} -ions, sowie an Zn^{+2} -Komplexen einiger anderer Derivate der Imino-diessigsäure erprobt. In den ersten zwei Abschnitten der vorliegenden Arbeit, betitelt „Bildungskonstanten von Schwermetallkomplexen der Nitrilotriessigsäure“ und „Stabilitätskonstanten von Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure“, wird die Anwendung dieser Methoden auf die Bestimmung der Bildungskonstanten der Nitrilotriacetat- und Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe der Ionen Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} und La^{+3} ausgedehnt. Dem

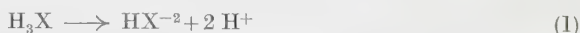
Quecksilberion wird ein eigener Abschnitt, „Quecksilberkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure“, eingeräumt. Diese gesonderte Behandlung ist zweckmässig, weil das Quecksilberion ein spezielles Verhalten zeigt und weil die Untersuchungen in verschiedenen Medien zu interessanten Aufschlüssen über die Struktur der gebildeten Komplexe geführt haben. Es ergab sich, dass das Quecksilberion neben dem Äthylendiamin-tetraacetat einen Fremdliganden in seine Koordinationssphäre aufzunehmen sucht. Im letzten Abschnitt, „Metallkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure mit Fremdliganden“, werden weitere Untersuchungen über Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe mit Fremdliganden beschrieben. Es wird gezeigt, wie man Fremdliganden einführen und nachweisen kann, und wie es in bestimmten einfachen Fällen möglich ist, auf extinktiometrischem Wege die Bildungskonstanten von Heterokomplexen zu erhalten.

Es ist vorgesehen, die beiden ersten Abschnitte in den *Helvetica chimica acta* zu publizieren. Dieser Umstand ist bei der Abfassung des Textes berücksichtigt worden.

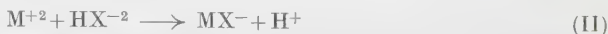
Komplexone XIX. Die Bildungskonstanten von Schwermetallkomplexen der Nitrilo-triessigsäure

Schon vor mehreren Jahren haben wir die Erdalkalikomplexe der Nitrilo-triessigsäure ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_3\text{X}$) quantitativ untersucht¹⁾. Im Artikel XVI dieser Reihe sind sodann Verfahren beschrieben worden, die es uns erlauben, auch zur Kenntnis der Bildungskonstanten von Komplexen zu gelangen, die stabiler sind als diejenigen der Erdalkalien²⁾. Hier sollen die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden, nämlich die Stabilitätskonstanten der Nitrilo-triacetat-Komplexe der zweiwertigen Kationen der Elemente der ersten grossen Periode: Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} sowie von Cd^{+2} , Pb^{+2} und von La^{+3} . Sämtliche Zahlen gelten wiederum für 0,1-n. KCl als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke und eine Temperatur von 20°. Über die Quecksilberkomplexe soll gesondert berichtet werden, da sich dieses Metall ausnehmend verhält.

Erste Messmethode. Die einfachste Methode — diese fand bei den Erdalkalien Verwendung — besteht in der rechnerischen Auswertung einer Neutralisationskurve, die durch Titration eines Gemisches von Metallsalz $\{\text{MCl}_2\}$ und Nitrilo-triessigsäure mit $\{\text{KOH}\}$ als Masslösung erhalten wird. Dabei entsteht aus dem Komplexbildner vorerst das Dialkalisalz $\{\text{K}_2\text{HX}\}$, genau so wie wenn kein Metallsalz zugegen ist:



Man kann also auch direkt vom Dialkalisalz anstatt von der freien Nitrilo-triessigsäure ausgehen. Einzig das dritte Puffergebiet von H_3X wird durch die Anwesenheit des Metallsalzes $\{\text{MCl}_2\}$ verschoben, indem sich folgender Prozess abspielt:



Innerhalb dieses Puffergebietes findet also die Komplexbildung statt und aus jedem Punkt dieses Stückes der Titrationskurve lässt sich die Bildungskonstante von MX^- ausrechnen. Vier experimentelle Bestimmungsstücke werden dazu verwendet: die Gesamtkonzentrationen $[\text{M}]_t$ und $[\text{X}]_t$ des vor der Titration in die Lösung gebrachten Metallsalzes und Komplexbildners; die zugefügte Menge Alkalihydroxyd, die uns den scheinbaren Neutralisationsgrad α der Nitrilo-

¹⁾ G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, *Helv.* **28**, 828 (1945); **32**, 1175 (1949).

²⁾ H. Ackermann & G. Schwarzenbach, *Helv.* **32**, 1543 (1949).

triessigsäure und damit die Totalkonzentration $[H]_t$ des noch in Lösung befindlichen aciden Wasserstoffs liefert; und das direkt gemessene pH ($-\lg[H]$). Diese Grössen werden in die Gleichungen 1 eingesetzt und diese nach $[M]$, $[MX]$ und $[X]$ aufgelöst:

$$\left. \begin{aligned} [M]_t &= c_m (\geq c) = [M] + [MX] & (1a) \\ [X]_t &= c = \alpha[X] + [MX] & (1b) \\ [H]_t &= c(3-\alpha) = [H] + \beta[X] & (1c) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Das Glied $\alpha \cdot [X]$ in (1b) umfasst die totale Menge des nicht an das Metall gebundenen Nitrilo-triacetates:

$$\alpha \cdot [X] = [X] + [HX] + [H_2X] + [H_3X].$$

so dass wir für den Verteilungskoeffizienten α bekommen:

$$\alpha \equiv 1 + [H] \cdot K_{HX} + [H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2X} + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3X}. \quad (2)$$

Eine ähnliche Bedeutung hat die Grösse β , denn das letzte Glied in (1c) umfasst den gesamten, nicht als freies Wasserstoffion vorhandenen aciden Wasserstoff:

$$\begin{aligned} \beta \cdot [X] &= [HX] + 2[H_2X] + 3[H_3X] \\ \beta &\equiv [H] \cdot K_{HX} + 2[H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2X} + 3[H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3X}. \end{aligned} \quad (3)$$

Die in (2) und (3) auftretenden K -Werte sind die Bildungskonstanten der „Protonkomplexe“ HX^- , H_2X^- und H_3X :¹⁾

$$\left. \begin{aligned} K_{HX} &\equiv \frac{[HX]}{[H] \cdot [X]} = 10^{9,73} \\ K_{H_2X} &\equiv \frac{[H_2X]}{[H] \cdot [HX]} = 10^{2,49}; \quad \bar{K}_{H_2X} \equiv K_{HX} \cdot K_{H_2X} \\ K_{H_3X} &\equiv \frac{[H_3X]}{[H] \cdot [H_2X]} = 10^{1,89}; \quad \bar{K}_{H_3X} = K_{HX} \cdot K_{H_2X} \cdot K_{H_3X} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Gleichungen (1) sind dann richtig, wenn sich als einziger Komplex das Ion MX^- bildet. Denkbar sind noch der höhere Komplex MX_2^{-4} und Hydrogenkomplexe, z. B. das ungeladene Teilchen MHX . Der erstere, der eine sehr viel kleinere Bildungskonstante besitzt als MX^- (im Falle des Calciums beträgt das Verhältnis von K_{MX}/K_{MX_2} etwa 10^4)²⁾, kann nicht auftreten, wenn $[M]_t$ nicht kleiner gewählt wird als $[X]_t$. Vom Hydrogenkomplex MHX kann man voraussagen, dass es sich um einen starken Protonendonator mit einem pK-Wert von sicher nicht über 3 handeln wird. Das weiss man deshalb, weil das Stickstoffatom für die Bindung des Metalls nötig ist und das Proton somit nur an einer Carboxylatgruppe sitzen kann, die damit zu einer Carboxylgruppe wird, die einem stark acidifizierenden Einfluss durch das Metall unterliegt. Oberhalb pH = 4 ist also ein Auftreten des Hydrogenkomplexes nicht zu befürchten.

Die beschriebene erste Messmethode ist aber ohnehin nur dann anwendbar, wenn die Reaktion (II) nicht unterhalb pH = 4 puffert.

¹⁾ G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. **32**, 1175 (1949).

²⁾ G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. **28**, 828 (1945).

Da es notwendig ist, die ionale Stärke mit $\mu = 0,1$ konstant zu erhalten, kann man die Konzentration $[X]_t$ nicht grösser wählen als 10^{-3} . Das bedeutet aber, dass $[H]$ den Wert von 10^{-3} im auszuwertenden Teil der Titrationskurve nie erreichen darf, wenn wir mit Hilfe von (1c) die Grösse $\beta \cdot [X]$ noch mit hinreichender Genauigkeit berechnen wollen. Der Mittelpunkt des Puffergebietes der Reaktion (II) darf also nicht wesentlich unterhalb $pH = 4$ liegen, was eine obere Grenze für den Wert der Gleichgewichtskonstanten K_{II} von (II) bedingt:

$$[H] = K_{II} \cdot \frac{[M] \cdot [HX]}{[MX]} < 10^{-4}.$$

Da im Mittelpunkt des Puffergebietes gilt: $[M] = [HX] = [MX] = c/2 = 5 \cdot 10^{-4}$, so bekommen wir:

$$K_{II} = K_{MX}/K_{HX} < 0,2$$

und damit

$$K_{MX} < 0,2 \cdot K_{HX}, \text{ oder: } K_{MX} < 10^9.$$

So kommt man zum Ergebnis, dass sich mit Hilfe der beschriebenen ersten Messmethode nur solche Nitrilo-triacetat-Komplexe untersuchen lassen, deren Bildungskonstanten kleiner sind als 10^9 . Das ist bei den Erdalkalikomplexen der Fall¹⁾:

$$K_{MgX} = 10^{5,4}; K_{CaX} = 10^{6,4}; K_{SrX} = 10^{5,0}; K_{BaX} = 10^{4,8}.$$

Die Bedingung ist auch für den Mangan(II)- und den Eisen(II)-Komplex eben gerade noch erfüllt.

Bei Mangan wurde eine Lösung mit äquivalenten Mengen: $[X]_t = [M]_t = 10^{-3}$, an der Glaselektrode titriert und 7 Punkte der Neutralisationskurve mit α -Werten zwischen 2,22 ($pH = 4,87$) und 2,70 ($pH = 6,24$) rechnerisch ausgewertet. Diese 7 Punkte lieferten für $\lg K_{MnX}$ die folgenden Einzelwerte: 7,47; 7,50; 7,50; 7,48; 7,46; 7,44; 7,40, so dass wir im Mittel erhalten:

$$K_{MnX} = 10^{7,47 \pm 0,05}$$

Beim Ferroeisen wurde genau so verfahren. Das Gemisch von $\{FeSO_4\}$ und Nitrilo-triacetat $\{Na_2HX\}$ gleicher Konzentration wurde in einer Hydrierbirne zubereitet, Palladiumkohle zugegeben und mit Wasserstoff gesättigt²⁾. Es wurde dann die fertig aushydrierte Lösung durch eine Glasfritte in das Titriergefäss gepresst und mit den pH-Messungen begonnen. Wenn man derart vorgeht, stellen sich die Potentiale der Wasserstoffelektrode rasch ein und man erhält pH-Werte hoher Präzision. Das ausgewertete Gebiet der Titrationskurve lag hier zwischen $\alpha = 2,35$ ($pH = 3,90$) und $\alpha = 2,70$ ($pH = 5,13$) und es wurden die folgenden Einzelzahlen für $\lg K_{FeX}$ erhalten: 8,83; 8,82; 8,82; 8,81; 8,79; 8,85; 8,83; 8,81; 8,81; 8,79; 8,79 mit dem Mittelwert:

$$K_{FeX} = 10^{8,82 \pm 0,02}$$

¹⁾ G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, *Helv.* **32**, 1175 (1945).

²⁾ Beschreibung dieser Operation s. G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 50 (1951).

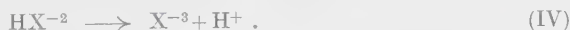
Zweite Messmethode. Die übrigen hier untersuchten Metallkomplexe haben Bildungskonstanten, die grösser sind als 10^9 , so dass die erste Messmethode versagt. Beim Kupfer(II)-Komplex erwies sich der Austausch des Metalls zwischen Nitrilo-triacetat und dem Tetramin $N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$ (= „tren“) als günstig¹⁾.

Kupfer(II)-perchlorat, Nitrilo-triacetat und Tetramintrihydrochlorid $\{[H_3tren]Cl_3\}$ wurden in Lösung gebracht, alle drei Stoffe mit einer molaren Konzentration von $c = 10^{-3}$. Von diesem Gemisch wurde mit $\{KOH\}$ an der Glaselektrode eine exakte Neutralisationskurve aufgenommen.

Da je ein Mol der dreiprotonigen Säuren H_3X und H_3tren^{+3} anwesend sind, können insgesamt 6 Mole Alkalihydroxyd verbraucht werden, das Alkali, das durch eventuelle Verwendung von Nitrilo-triacetat statt freier H_3X schon anfänglich zugegeben wurde, mit eingerechnet. Von diesen 6 Molen KOH wird die Hälfte schon unterhalb pH = 4 aufgenommen. Es handelt sich dabei um die nach (I) und (II) entstandenen Wasserstoffionen. Bei etwa $a = 3$ (genau bei $a = 2.98$) befindet sich ein kleiner pH-Sprung. Hier enthält die Lösung ausser den Alkali- und Halogenionen im wesentlichen nur noch CuX und H_3tren^{+3} in gleichen Mengen. Titriert man nun weiter, so gelangt man zwischen $a = 3$ und $a = 5$ in ein zweites Flachgebiet, bei dem die pH-Werte 5–8 durchlaufen werden. Hier entstehen die Wasserstoffionen nach folgender Reaktion (III):



Das Kupfer wechselt also vom Nitrilo-triacetat auf das Tetramin über, weil in saurer Lösung der Nitrilo-triacetat-Komplex und in alkalischer Lösung der „tren“-Komplex beständiger ist. Dabei werden von den drei aciden Protonen des H_3tren^{+3} nur deren zwei als Wasserstoffionen frei, weil bei den pH-Werten des Puffergebietes von (III) die Stufe HX^{-2} der Nitrilo-triessigsäure bestandfähig ist. Wenn man nun noch das sechste Mol KOH zugibt, steigt die Kurve in das Puffergebiet der Reaktion (IV) auf:



Aus dem Gebiet zwischen $a = 3$ und $a = 5$ lässt sich die Gleichgewichtskonstante von (III) erhalten. Wir benutzen dabei die folgenden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} [M]_t &= c = [MX] + \varepsilon \cdot [Mtren] & (5a) \\ [X]_t &= c = \alpha' \cdot [HX] + [MX] & (5b) \\ [tren]_t &= c = \gamma \cdot [H_3tren] + [Mtren] & (5c) \\ [H]_t &= (6-a) \cdot c = \delta \cdot [H_3tren] + \beta' \cdot [HX] + [H^+] - [OH^-] & (5d) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Glieder mit den Koeffizienten α' , β' , γ und δ haben eine analoge Bedeutung wie bei den Gleichungen (1), nämlich:

¹⁾ Eine ähnliche Austauschmethode ist nach uns auch von *S. Fronäus* beschrieben worden, *Scand. chim. Acta* **4**, 72 (1950).

$$\alpha' \cdot [\text{HX}] = \sum_{i=0}^3 [\text{H}_i\text{X}]; \text{ also: } \alpha' \equiv 1/[\text{H}] \cdot \text{K}_{\text{HX}} + 1 + [\text{H}] \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{X}} + [\text{H}]^2 \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{X}} \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{X}} \quad (6a)$$

$$\beta' \cdot [\text{HX}] = \sum_{i=1}^3 i \cdot [\text{H}_i\text{X}]; \text{ also: } \beta' \equiv 1 + 2 \cdot [\text{H}] \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{X}} + 3 \cdot [\text{H}]^2 \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{X}} \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{X}} \quad (6b)$$

$$\gamma \cdot [\text{H}_3\text{tren}] = \sum_{j=0}^3 [\text{H}_j\text{tren}]; \quad (6)$$

$$\text{also } \gamma \equiv 1/[\text{H}]^3 \cdot \bar{\text{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} + 1/[\text{H}]^2 \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{tren}} \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{tren}} + 1/[\text{H}] \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{tren}} + 1 \quad (6c)$$

$$\delta \cdot [\text{H}_3\text{tren}] = \sum_{j=1}^3 j \cdot [\text{H}_j\text{tren}]; \text{ also: } \delta \equiv 1/[\text{H}]^2 \cdot \text{K}_{\text{H}_2\text{tren}} \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{tren}} + 2/[\text{H}] \cdot \text{K}_{\text{H}_3\text{tren}} + 3 \quad (6d)$$

$$\varepsilon \cdot [\text{Mtren}] = [\text{Mtren}] + [\text{M}]; \text{ also: } \varepsilon \equiv 1 + [\text{H}]^3 \cdot \bar{\text{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} / \text{K}_{\text{Mtren}} \cdot [\text{H}_3\text{tren}] \quad (6e)$$

Mit K_{Htren} , $\text{K}_{\text{H}_3\text{tren}}$ und $\text{K}_{\text{H}_3\text{tren}}$ bezeichnen wir wieder die Bildungskonstanten der Ionen Htren^+ , $\text{H}_2\text{tren}^{+2}$, $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ und mit $\bar{\text{K}}_{\text{H}_3\text{tren}}$ deren Produkt¹⁾:

$$\text{K}_{\text{Htren}} \equiv \frac{[\text{Htren}]}{[\text{H}] \cdot [\text{tren}]} = 10^{10,29}; \quad \text{K}_{\text{H}_2\text{tren}} \equiv \frac{[\text{H}_2\text{tren}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Htren}]} = 10^{9,59};$$

$$\text{K}_{\text{H}_3\text{tren}} \equiv \frac{[\text{H}_3\text{tren}]}{[\text{H}] \cdot [\text{H}_2\text{tren}]} = 10^{8,56}. \quad (7)$$

Die Gleichungen (5) erlauben uns, für jeden Punkt des erwähnten Gebietes der Neutralisationskurve, die Konzentrationen $[\text{MX}]$, $[\text{Mtren}]$, $[\text{HX}]$, $[\text{H}_3\text{tren}]$ zu berechnen und den Massenwirkungsausdruck für die Reaktion (III) zu bilden. Aus 7 Punkten, von denen der erste die Koordinaten $a = 3,36$; $\text{pH} = 5,64$ und der letzte die Koordinaten $a = 4,52$; $\text{pH} = 6,79$ besass, wurden für $-\lg \text{K}_{\text{III}}$ die folgenden Einzelwerte erhalten:

$$-\lg \text{K}_{\text{III}} = 12,59; 12,59; 12,59; 12,59; 12,59; 12,61; 12,59.$$

Die Gleichungen (5) sind also ausgezeichnet erfüllt.

Aus der Gleichgewichtskonstanten von Reaktion (III) findet man nun die Bildungskonstante von MX^- mit Hilfe von Gleichung (8):

$$\text{K}_{\text{MX}} = \frac{\text{K}_{\text{Mtren}} \cdot \text{K}_{\text{HX}}}{\bar{\text{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot \text{K}_{\text{III}}}. \quad (8)$$

Für $\text{K}_{\text{CuHtren}}$ wurde der Wert $10^{12,58 \pm 0,07}$ benutzt¹⁾. Da dieser Wert mit der angegebenen erheblichen Unsicherheit behaftet ist, wird auch K_{CuX} nicht so genau, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der Einzelwerte für K_{III} erwarten liesse:

$$\text{K}_{\text{CuX}} = 10^{12,68 \pm 0,07}$$

Aus denselben Gründen, die bei der Besprechung der ersten Messmethode erwähnt worden sind, sollte auch die Austauschreaktion (III) nicht unter $\text{pH} = 4$ puffern, und K_{III} sollte also nicht grösser sein als 10^{-8} . Die Konstante K_{III} hat aber auch eine untere Grenze,

¹⁾ J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 963 (1950).

die nicht unterschritten werden darf. Je näher wir nämlich mit dem Puffergebiet von (III) an das einfache Puffergebiet der Reaktionen: $\text{H}_3\text{tren}^{-3} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{tren}^{-2} \rightleftharpoons \text{Htren}^{-1} \rightleftharpoons \text{tren}$ herankommen, um so grösser werden die Koeffizienten γ und δ und um so ungenauer wird die Bestimmung von $[\text{Mtren}]$ nach (5c). Der kleinste noch zulässige Wert für $\mathbf{K}_{\text{III}}$ beträgt etwa 10^{-17} . Diese Zahl wird unterschritten, oder nahezu erreicht bei den Kationen Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} und Cd^{+2} . Deshalb wurde für die Untersuchung der Komplexbildung dieser Metalle noch ein Hilfsmetall verwendet, das beim Austausch (III) das freiwerdende Nitrilo-triacetat X^{-3} abfängt. So entsteht die folgende dritte Methode.

Dritte Messmethode: Bei dieser Methode haben wir neben dem natürlich stets anwesenden Kaliumion zwei Metalle in Lösung, die beide mit Nitrilo-triacetat Assoziate zu bilden vermögen. Das erste Metall M bildet einen stabileren und das zweite Metall M' einen weniger stabilen Komplex. Nur das eine der beiden Metalle, nämlich M, darf aber mit dem Tetramin „tren“ reagieren, während die Tendenz zur Bildung eines „tren“-Komplexes beim Hilfsmetall M' zwar nicht fehlen muss, jedoch klein sein soll.

Es wird also eine Lösung mit $\{\text{KOH}\}$ titriert, welche gleiche Mengen (Konzentration $c = 10^{-3}$) H_3X , H_3tren und M enthält, neben dem Hilfsmetall M', das in gleicher oder aber in grösserer Menge angewandt wird. Bei niedrigem pH haben wir in dieser Lösung wieder lediglich die Gleichgewichte (I) und (II) zu berücksichtigen, von denen das zweite sich mit dem Kation von M in grösserem und mit dem Kation von M' in kleinerem Umfang nach rechts verschiebt. Um die dabei frei werdenden Wasserstoffionen zu neutralisieren, braucht es natürlich wieder $3 \cdot c$ Mole $\{\text{KOH}\}$. Nachdem diese zugegeben sind, also beim Punkt $a - 3$ der Neutralisationskurve, enthält die Lösung vor allem die Teilchen MX , M' und $\text{H}_3\text{tren}^{-3}$. Führt man nun mit der Titration weiter, so tritt man in das Puffergebiet ein, aus dem sich die gesuchten Komplexbildungskonstanten berechnen lassen. Es verdankt seine Entstehung der folgenden Reaktion:



Es werden hier also, im Gegensatz zur Reaktion (III), drei Wasserstoffionen für die Neutralisation frei, da das Nitrilo-triacetat nicht einfach vom Metall M abgelöst wird, sondern zugleich an das Metall M' übertritt, so dass es keine Möglichkeit hat ein Proton zu addieren. Die Gleichgewichtskonstante $\mathbf{K}_V$ dieser Reaktion liefert uns, bei Kenntnis der Stabilitätskonstanten des Mtren-Komplexes, entweder die Bildungskonstante von MX , wenn $\mathbf{K}_{\text{M}'\text{X}}$ bekannt ist, oder diejenige von $\text{M}'\text{X}$, bei Kenntnis von $\mathbf{K}_{\text{MX}}$, wie es Gleichung (9) zeigt:

$$\mathbf{K}_V = \frac{[\text{H}^3] \cdot [\text{M}'\text{X}] \cdot [\text{Mtren}]}{[\text{H}_3\text{tren}] \cdot [\text{MX}] \cdot [\text{M}']} = \frac{\mathbf{K}_{\text{M}'\text{X}} \cdot \mathbf{K}_{\text{Mtren}}}{\mathbf{K}_{\text{MX}} \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{tren}}}. \quad (9)$$

Für die Berechnung von K_V aus der experimentellen Neutralisationskurve stehen die folgenden Gleichungen (10) zur Verfügung:

$$[M]_t = c = [MX] + [M_{tren}] + [M] = [MX] + \varepsilon \cdot [M_{tren}] \quad (10a)$$

$$[M']_t = c' (\geq c) = [M'X] + [M'] + [M'_{tren}] = [M'X] + \left(\frac{1}{\varepsilon' - 1} + 1 \right) \cdot [M'] \quad (10b)$$

$$\left. \begin{aligned} [X]_t = c &= [MX] + [M'X] + \sum_{i=0}^3 [H_iX] = [MX] + [M'X] \left(1 + \frac{\alpha}{[M'] \cdot K_{M'X}} \right) \\ \text{oder:} &= [M'X] + [MX] \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{[M] \cdot K_{MX}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (10c)$$

$$[tren]_t = c = [M_{tren}] + \sum_{j=0}^3 [H_jt_{ren}] + [M'_{tren}] = [M_{tren}] + \gamma \cdot [H_3tren] + [M'] \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon' - 1} \right) \quad (10d)$$

$$\left. \begin{aligned} [H]_t = c(6-a) &= [H] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_jtren] + \sum_{i=1}^3 i \cdot [H_iX] = [H] + \delta \cdot [H_3tren] + \frac{[M'X] \cdot \beta}{[M'] \cdot K_{M'X}} \\ \text{oder:} &= [H] + \delta \cdot [H_3tren] + \frac{[MX] \cdot \beta}{[M] \cdot K_{MX}} \end{aligned} \right\} \quad (10e)$$

Die letzten Glieder der in der Mitte stehenden Ausdrücke der Gleichungen (10) enthalten die Teilchen M und M'tren sowie die Summen

$$\sum_{i=0}^3 [H_iX] \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^3 i \cdot [H_iX].$$

Bei den von uns untersuchten Austauschreaktionen konnte das Teilchen M'tren stets vernachlässigt werden. Die Summenglieder braucht man dann nicht zu berücksichtigen, wenn man ein Hilfsmetall verwendet, dessen X-Komplex eine Bildungskonstante besitzt, die grösser ist als 10^8 , also bei den Hilfsmetallen Eisen, Blei und Lanthan. Benützt man hingegen Magnesium als Hilfsmetall, so tritt das Teilchen HX^{-2} in beträchtlicher Konzentration auf.

Die Konzentration M des freien Kations des Hauptmetalls wächst mit zunehmender Grösse des Verhältnisses $K_{MX}/K_{M'X}$. Verwendet man Magnesium als M', so kann sie vernachlässigt werden, weil die Bildungskonstante von MgX nur $10^{5.41}$ beträgt. Besonders gross erweist sich diese Konzentration M im System Zn — La, wo sie bei $a = 3,74$; pH = 5,60 (s. Tab. 1, Nr. 7) etwa 30% der Totalkonzentration des Hauptmetalls ausmacht. Grosse Werte von M wirken sich sehr ungünstig auf die Genauigkeit des Resultates aus.

Die erwähnten letzten Glieder haben wir so substituiert, wie es die Ausdrücke rechts zeigen. Die Bedeutung von α , β , γ , δ und ε ist aus den Gleichungen (2), (3) und (6) zu ersehen. Für die Berechnung von ε' setzt man in (6e) statt $K_{M_{tren}}$ einfach $K_{M'_{tren}}$ ein. Bei den Gleichungen (10c) und (10e) wird der Ersatz der Summe der X-Teilchen, die nicht an ein Metall gebunden sind, verschiedenartig vorgenommen, je nachdem die Bildungskonstante von MX oder diejenige von M'X gesucht ist, so dass in den endgültigen Gleichungen als einzige Unbekannte

Koordinaten a und pH des ersten und des letzten rechnerisch ausgewerteten Punktes des Puffergebietes von (V). Dann folgen die aus den einzelnen Punkten erhaltenen Resultate für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (V), aus deren Mittel die fettgedruckten Zahlen der beiden letzten Kolonnen berechnet worden sind. Den für diese Berechnung nach Gleichung (9) benötigten Wert für K_{Mten} enthält die Kolonne 7¹⁾.

Bemerkenswerterweise liegt die steilste Stelle des ersten pH -Sprunges der Neutralisationskurve nie genau bei $a = 3$, sondern stets etwas vorher (siehe Kolonne 4). Ähnliche Verschiebungen gegenüber dem genauen Äquivalenzpunkt beobachtet man immer bei pH -Sprüngen zwischen zwei Puffergebieten stark unterschiedlicher Pufferkapazität²⁾. Im vorliegenden Falle ist die Erscheinung darauf zurückzuführen, dass die Reaktionen (I) und (II) schon vor der Zugabe des Alkalihydroxydes völlig nach rechts abgelaufen sind, so dass man in Wirklichkeit bis zum Punkt $a = 3$ freie Wasserstoffionen titriert, oder besser H_3O^{+} -Ionen, deren korrespondierende Base, nämlich das Lösungsmittel, in äusserst grosser Konzentration anwesend ist. So trennt der pH -Sprung bei $a = 3$ in der Tat zwei Flachgebiete stark unterschiedlicher Pufferkapazität.

Die Nichtübereinstimmung der steilsten Stelle dieses Sprunges mit dem Äquivalenzpunkt verunmöglicht es leider, den Punkt $a = 3$ mit genügender Genauigkeit aus der Kurve selbst abzulesen. Dieser Punkt muss vielmehr aus der Menge der zugegebenen $\{KOH\}$ berechnet werden, was nur möglich ist, wenn die verwendeten Lösungen von Nitrilo-triacetat, „tren“-Hydrochlorid und Metallsalz auch nicht eine Spur überschüssiger Säure enthalten. Anfänglich wurde auf diesen Punkt nicht geachtet und der Beginn des Puffergebietes von Reaktion (V) einfach beim Inflexionspunkt des ersten pH -Sprunges angenommen. Dies hatte zur Folge, dass die aus verschiedenen Punkten berechneten Konstanten einen kleinen Gang aufwiesen.

Das beste Gebiet für die Berechnung liegt natürlich in der Mitte des Puffergebietes der Reaktion (V). Wenn man zu nahe an den untern Wert $a = 3$ oder den obern Wert $a = 6$ herankommt, werden die Fehler rasch grösser. Wie die Tabelle 1, Kolonne 5, zeigt, wurde bei etwa $a = 3,5$ begonnen und Punkte bis $a = 5,4$ gewählt. Die Punkte dieses Gebietes wurden speziell sorgfältig gemessen und jeweils dem Potential genügend Zeit für die Einstellung gelassen. Der erste und letzte Teil der Neutralisationskurve konnte jedoch rascher aufgenommen werden.

Beim System $Co-Mg$ zeigten sich Schwierigkeiten, indem die Wasserstoffelektrode immer wieder etwas zu positive Potentiale anzeigte. Dieser Effekt rührte offenbar von einer geringfügigen Oxydation des Kobalt(II)-komplexes in den Kobalt(III)-komplex durch den in der Lösung noch vorhandenen Sauerstoff her. Er verschwand, als der Zusatz von $\{CoSO_4\}$ erst erfolgte, nachdem etwa $\frac{1}{2}$ Stunde Wasserstoff durch die Lösung der übrigen Bestandteile geleitet worden war.

Die Übereinstimmung der Einzelwerte für K_v ist bis auf zwei Ausnahmen (Nr. 4 und 9) ausgezeichnet. Der Logarithmus der daraus berechneten Bildungskonstanten ist sicher mit einem kleineren Fehler behaftet als $\pm 0,05$ Einheiten. Die Stabilitätskonstante des Lanthan-nitrilo-triacetates wurde sowohl mit Hilfe des Systems $Zn^{+2}-La^{+3}$ als auch mit dem System $Cu^{+2}-La^{+3}$ erhalten und die beiden Zahlen stimmen ausgezeichnet überein. Zudem stimmen die bei Mangan und Ferroeisen erhaltenen Zahlen sehr gut mit denen überein, die mit Hilfe der ersten Methode gewonnen worden sind.

¹⁾ J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 963 (1950).

²⁾ S. hierzu P. S. Roller, *Am. Soc.* **54**, 3485 (1932); S. Kilpi, *Z. physikal. Ch.* **172**, 277 (1935); **173**, 427 (1935); **174**, 441 (1935).

Nicht ganz befriedigend ist die Übereinstimmung der Einzelwerte für K_V lediglich beim System Ni—Mg (Nr. 4) und beim System Cu—Pb (Nr. 9). Beim ersteren erfolgt die Potentialeinstellung etwas langsam, und wir glauben deshalb, dass im zweiten Teil des Puffergebietes von (V) keine guten Gleichgewichts-pH-Werte mehr erreicht worden sind. Die eingeklammerten Zahlen in Kolonne 6 wurden deshalb bei der Mittelbildung unberücksichtigt gelassen. Wir machten ganz allgemein die Beobachtung, dass beim Nickel die Komplexbildung stets langsamer vor sich geht als bei allen andern der untersuchten Metalle. Bei Verwendung von Mangan statt Magnesium als Hilfsmetall, also beim System Ni—Mn, erfolgt die Einstellung der pH-Werte derart langsam, dass die Titration praktisch nicht auszuführen ist.

Einen deutlichen Gang weisen die Einzelwerte der Kolonne 6 auch beim System Cu—Pb auf. Er erstreckt sich diesmal nicht nur über die zweite Hälfte, sondern über das ganze Puffergebiet der Reaktion (V). Der Grund für dieses Verhalten ist uns unbekannt. Vielleicht kommen Hydroxokomplexe, Hydrogenkomplexe oder ein Mischkomplex, sowohl „X“ als auch „tren“ oder sowohl Cu als auch Pb enthaltend, in kleiner Menge im Gleichgewichtsgemisch vor.

Da das Bleiion Chlorokomplexe bildet, misst die in Tabelle 1 angegebene Bildungskonstante von PbX^- die freie Energie der folgenden Reaktion:



Nach den Angaben von *Harned*¹⁾ ist dabei in erster Linie die Partikel $PbCl^+$ zu berücksichtigen, für die eine thermodynamische Dissoziationskonstante von 0,04 angegeben wird. Das entspricht einer Konzentrationskonstante von 0,11 für 0,1-n. KCl als Lösungsmittel²⁾ und liefert den folgenden r-Wert:

$$r = \frac{[Pb^*]}{[Pb^{+2}]} = 1,9; \text{ wobei: } [Pb^*] = [Pb^{+2}] + [PbCl^+].$$

Mit Hilfe von r wird nun aus der scheinbaren Konstanten $*K$ die wahre Bildungskonstante von PbX^- erhalten:

$$*K_{PbX} = \frac{[PbX]}{[Pb^*] \cdot [X]} = 10^{11,56}; \quad K_{PbX} = \frac{[PbX]}{[Pb] \cdot [X]} = r \cdot *K_{PbX} = 10^{11,84}$$

Cadmium bildet ebenfalls Chlorokomplexe, jedoch muss der in Tabelle 1 angegebene Wert für K_{CdX} nicht korrigiert werden, da das Cadmium bei der untersuchten Reaktion vom X^{-3} auf das „tren“ übergeht. Bei der Berechnung von K_{Cdtren} wurde die Korrektur angebracht.

Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen liegen in der Literatur einige Messungen aus dem Laboratorium von Prof. *Brdička* in Prag vor³⁾,

¹⁾ *H. S. Harned & B. B. Owen* „The Physical Chemistry of Electrolytic Solution“, New York 1943, p. 420.

²⁾ Bei dieser Berechnung wurde genau so vorgegangen, wie bei der Bestimmung der Bildungskonstanten von $Cdtren^{+2}$, s. *Helv.* **33**, 970 (1950).

³⁾ *J. Koryta & I. Kössler*, *Coll. tr. chim. Tehec.* **15**, 241 (1950).

die mit einer Quecksilber-Strahl-Elektrode polarographisch erhalten worden sind und in Tabelle 2 wiedergegeben werden.

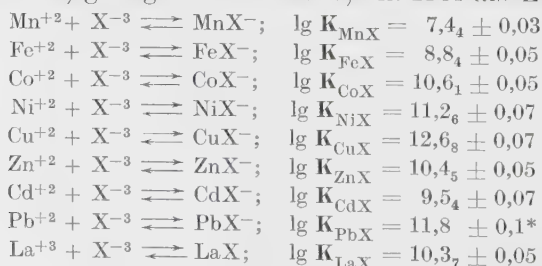
Tabelle 2.

$\mu = 0,1$	$\lg *K_{CdX} = 9,16$	$\lg K_{CdX} = 9,81$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{CdX} = 8,85$	$\lg K_{CdX} = 9,66$
$\mu = 0,3$	$\lg *K_{CdX} = 8,61$	$\lg K_{CdX} = 9,53$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{PbX} = 10,68$	$\lg K_{PbX} = 11,06$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{ZnX}$	$-\lg K_{ZnX} = 10,35$

Die Zahlen der mittleren Kolonne sind die von den tschechischen Autoren angegebenen; sie wurden erhalten ohne die Chlorokomplexbildung zu berücksichtigen (deshalb mit Stern versehen). Daraus haben wir die Werte der letzten Kolonne in der Art berechnet, wie sie beim Blei beschrieben worden ist. Die Fehlerbreite der polarographisch ermittelten Werte ist wahrscheinlich etwas grösser als diejenige unserer Resultate und der von den tschechischen Autoren gefundene Wert für K_{CdX} dürfte innerhalb dieser Fehlerbreite mit dem unsrigen übereinstimmen. Beim Vergleich der Resultate bei Blei und Zink muss der Einfluss der ionalen Stärke berücksichtigt werden, der nicht anders sein wird als beim Cadmium, wo der Logarithmus der Bildungskonstanten um 0,15 Einheiten zunimmt, wenn von der ionalen Stärke $\mu = 0,2$ auf $\mu = 0,1$ übergegangen wird. Diese Überlegung liefert für den polarographisch bestimmten Wert von $K_{ZnX} = 10^{10,50}$, was ausgezeichnet mit dem von uns gefundenen Wert übereinstimmt. Beim Blei beträgt der Unterschied der nach den beiden völlig verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen (11,84 und 11,21) allerdings über eine halbe Einheit im Logarithmus von K_{PbX} . Über die Richtigkeit der Grössenordnung kann aber auch bei dieser Bildungskonstanten kein Zweifel sein.

Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichtskonstante der Assoziation zwischen Metallkation und Nitrilotriacetation ($X^{-3} = N(CH_2-COO^-)_3$) wurden folgende Werte gefunden, gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel:



* Korrigiert wegen Chlorokomplexbildung des Pb^{+2} -ions und daher gegenüber Tabelle 1 etwas höher.

Komplexone XX. Stabilitätskonstanten von Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure

Von den im vorhergehenden Artikel¹⁾ beschriebenen drei Methoden zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten kann bei den Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure H_4Y einzig die dritte angewandt werden. Für die erste Methode sind die Komplexe zu stabil, indem sich ein Gemisch von Metallsalz und Komplexbildner $\{Na_2H_2Y\}$ wie eine starke Säure verhält. Die hohe Stabilität der Y-Komplexe bedingt weiter, dass sich diese selbst in alkalischer Lösung nicht mehr mit der Base „tren“ ($= \beta, \beta', \beta''$ -Triaminotriäthylamin) umsetzen, was auch die Anwendung der zweiten Methode ausschliesst. Erst wenn im Gemisch von MY und „tren“ noch das Kation eines Hilfsmetalls M' anwesend ist, welches das Anion Y bei der Ablösung vom Kation M aufnehmen kann, erfolgt der Austausch von M zwischen Y und „tren“.

Es wird also ein Gemisch neutralisiert, welches äquimolekulare Mengen (Konzentration $c = 10^{-3}$) $\{MCl_2\}$; $\{Na_2H_2Y\}$ und $\{H_3trenCl_3\}$ enthält, neben dem Salz des Hilfsmetalls $\{M'Cl_p\}$ ($p = 2$ oder 3), dessen Konzentration ebenfalls c , oder aber grösser sein muss. Zudem enthält die Lösung zur Erreichung der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ noch $\{KCl\}$.

Dieses Gemisch ist anfänglich stark sauer, weil die folgende Reaktion praktisch vollkommen nach rechts abläuft:



Wenn nun mit $\{KOH\}$ titriert wird, so werden diese Wasserstoffionen zuerst neutralisiert, ein Prozess, der bei $a = 4$ beendet ist. Das Produkt $a \cdot c$ entspricht dabei der zugefügten Molzahl Alkalihydroxyd, diejenige Menge miteingerechnet, die bei Verwendung von $\{Na_2H_2Y\}$ an Stelle der freien Säure H_4Y in die Lösung gelangte. Beim Abszissenwert $a = 4$ (in Wirklichkeit 1—2 Prozente früher)²⁾, befindet sich ein mehr oder weniger stark ausgeprägter pH-Sprung, der in ein Puffergebiet überleitet, welches bis nach $a = 7$ reicht. Hier entstehen die Wasserstoffionen folgendermassen:



Aus der Gleichgewichtskonstante K_{II} dieser Reaktion kann entweder die Bildungskonstante von MY oder diejenige von $M'Y$ aus-

¹⁾ Dieses Heft, Seite 1492.

²⁾ Erklärung hierfür siehe dieses Heft, Seite 1500.

gerechnet werden, wobei im ersten Falle $K_{M'Y}$ und im zweiten Falle K_{MY} bekannt sein muss. Weiterhin muss man K_{Mtren} kennen:

$$K_{II} = \frac{[Mtren] \cdot [M'Y] \cdot [H]^3}{[H_3tren] \cdot [MY] \cdot [M']} = \frac{K_{Mtren} \cdot K_{M'Y}}{\bar{K}_{H_3tren} \cdot K_{MY}} \quad (1)$$

Jeder Punkt des Puffergebietes zwischen $a = 4$ und $a = 7$ kann zu Berechnung von K_{II} dienen. Dazu verwendet man die folgenden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} [M]_t &= c = [Mtren] + [MY] + [M] = [MY] + \varepsilon \cdot [Mtren] & (2a) \\ [M']_t &= c' (\geq c) = [M'Y] + [M'] + [M'tren] = [M'Y] + [M'] \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon' - 1} + 1 \right) & (2b) \\ [Y]_t &= c = [MY] + [M'Y] + \sum_{i=0}^4 [H_iY] = [MY] + [M'Y] \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{[M'] \cdot [K_{M'Y}]} \right) & (2c) \\ &\text{oder: } - [M'Y] + [MY] \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{[M] \cdot K_{MY}} \right) \\ [tren]_t &= c = [Mtren] + \sum_{j=0}^3 [H_jtren] + [M'tren] = [Mtren] & (2d) \\ &\quad + \gamma \cdot [H_3tren] + [M'] \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon' - 1} \right) \\ [H]_t &= c(7-a) = [H] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_jtren] + \sum_{i=1}^4 i \cdot [H_iY] = [H] + \delta [H_3tren] & (2e) \\ &\quad + \frac{[M'Y] \cdot \beta}{[M'] \cdot K_{M'Y}} \quad \text{oder: } = [H] + \delta [H_3tren] + \frac{[MY] \cdot \beta}{[M] \cdot K_{MY}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die Koeffizienten in den Ausdrücken haben dabei die folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &\equiv 1 + [H] \cdot K_{HY} + [H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2Y} + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3Y} + [H]^4 \cdot \bar{K}_{H_4Y} \\ \beta &\equiv [H] \cdot K_{HY} + 2[H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2Y} + 3[H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3Y} + 4[H]^4 \cdot \bar{K}_{H_4Y} \\ \gamma &\equiv [H]^{-3} \cdot \bar{K}_{H_3tren}^{-1} + [H]^{-2} \cdot K_{H_2tren}^{-1} \cdot K_{H_3tren}^{-1} + [H]^{-1} \cdot K_{H_1tren}^{-1} + 1 \\ \delta &\equiv [H]^{-2} \cdot K_{H_2tren}^{-1} \cdot K_{H_3tren}^{-1} + 2[H]^{-1} \cdot K_{H_1tren}^{-1} + 3 \\ \varepsilon &\equiv 1 + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3tren} \cdot [H_3tren]^{-1} \cdot K_{Mtren}^{-1} \\ \varepsilon' &\equiv 1 + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3tren} \cdot [H_3tren]^{-1} \cdot K_{M'tren}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Bei unseren Beispielen können die Glieder $M'tren$, $\sum_{i=0}^4 [H_iY]$ und $\sum_{i=1}^4 i \cdot [H_iY]$ (siehe die in der Mitte stehenden Ausdrücke der Gleichungen 2) stets vernachlässigt werden. Das Teilchen M (siehe Gleichung 2a) dürfen wir bei Verwendung von Calcium oder Mangan als Hilfsmetall M' ebenfalls vernachlässigen, müssen es jedoch in den Systemen Zn—Fe; Zn—La; Cu—Pb berücksichtigen. Beim System Cu—Pb erweist sich die Konzentration $[M]$ als besonders gross, indem bei $a = 4,52$, $pH = 4,16$ (siehe Tab. 1, Nr. 6), 35% der Total-

konzentration des Kupfers als freie Kupferionen vorliegen. Mit steigendem a nimmt deren Konzentration aber rasch ab und beträgt bei $a = 6,17$, $\text{pH} = 4,95$, noch 1,7 %. Da sich hohe Konzentrationen des nicht komplex gebundenen Metalls M auf die Genauigkeit der Messresultate sehr ungünstig auswirken, wurden nur die letzten vier Punkte (siehe Tab. 1, Nr. 6) bei der Mittelbildung der Werte von K_{II} berücksichtigt.

Tabelle 1.

Nr.	Kation M c = 10 ⁻³	Kation M'				Elektrode	Einstellzeit	erster Pkt.		letzter Pkt.	
					a			pH	a	pH	
1	Cu ⁺²	Ca ⁺² c' = 10 c				Glas	10'	4,55	6,05	5,91	6,65
2	Cu ⁺²	Mn ⁺² c' = c				Glas	30'; 45'	4,55	5,45	6,25	6,37
3	Zn ⁺²	Ca ⁺² c' = 10 c				Glas	45'	4,70	6,78	6,29	7,47
4	Cu ⁺²	La ⁺³ c' = c				Glas	30'; 80'	4,55	4,84	5,91	5,51
5	Zn ⁺²	La ⁺³ c' = c				Glas	10'; 75'	4,51	5,61	5,85	6,14
6	Cu ⁺²	Pb ⁺² c' = c				Glas	10'; 30'	4,52	4,16	6,17	4,95
7	Zn ⁺²	Fe ⁺² c' = c				Wasserstoff	20'; > 1 ¹ / ₂ h	4,60	5,90	6,18	6,70
8	Co ⁺²	Mn ⁺² c' = c				Wasserstoff	> 1 h	4,77	6,85	6,36	7,65
9	Ni ⁺²	Ca ⁺² c' = 10 c				Glas	4 — 5 T	4,70	7,47	6,29	8,15
10	Cd ⁺²	Ca ⁺² c' = 10 c				Glas	3' — 5'	4,70	7,63	6,29	8,39
	1	2				3	4	5			

Nr.	Einzelwerte für -lg K _{II}						lg K _{Mtren}	lg K _{MY}	lg K _{M'Y}
1	17,42	,44	,42	,44	,41		18,80	18,38	10,59
2	14,53	,55	,52	,57	,59	,52	18,80	18,38	13,47
3	19,37	,37	,34	,33	,34		14,65	16,15	10,59
4	12,68	,65	,65	,59	,58		18,80	18,38	15,38
5	14,55	,50	,55	,49	,47		14,65	16,15	15,43
6	(9,63	,86)	10,03	,07	,25	,33	18,80	18,38	17,9
7	15,70	,72	,72	,75	,66		14,65	16,15	14,22
8	18,35	,30	,20	,24	,15		12,80	16,10	13,47
9	21,50	,51	,52	,50	(,36)		14,80	18,45	10,59
10	22,01	,04	,04	,01	,05		12,30	16,48	10,59
	6						7	8	9

In Tabelle 1 sind die Messresultate zusammengestellt. Von den in der 1. und 2. Kolonne registrierten, an der Reaktion (II) teilnehmenden Metallen ist dasjenige fett gedruckt, dessen Komplex untersucht wurde. Die Kolonne 5 enthält die Koordinaten des ersten und letzten rechnerisch ausgewerteten Punktes des Puffergebietes der Austauschreaktion (II). Die 6. Kolonne gibt die aus den einzelnen Punkten erhaltenen Werte für K_{II} . Die 7. Kolonne enthält die für die Berechnung nach Gleichung (1) benötigten Stabilitätskonstanten von M_{tren} und in einer der zwei letzten Kolonnen findet sich — fett gedruckt — das aus dem Mittelwert von K_{II} berechnete Resultat für K_{MY} bzw. $K_{M'Y}$.

Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass alle diese Austauschreaktionen langsam ablaufende Prozesse sind. Einzig

beim System Nr. 10 kommt der Vorgang schon nach so kurzer Zeit ins Gleichgewicht, dass normal titriert werden kann. In den anderen Fällen würde der Titrationsprozess viel zu lange dauern, da für die Erreichung der endgültigen pH-Werte für jeden Punkt des Puffergebietes zwischen $a = 4$ und $a = 7$ zum Teil mehr als eine Stunde benötigt wird. Deshalb wurde etwas anders vorgegangen und das zu titrierende Gemisch in 5 einzelnen Flaschen angesetzt. Zu jedem dieser Ansätze wurde eine etwas verschiedene Menge von $\{\text{KOH}\}$ gegeben, entsprechend verschiedenen Werten von „a“, und am folgenden Tag der pH-Wert gemessen. Nach dieser Zeit war der Gleichgewichtszustand in allen Fällen erreicht, ausgenommen beim System Ni—Ca.

Um ein Bild über die Geschwindigkeit der Austauschreaktion zu erhalten, wurde für jedes System noch folgender Versuch ausgeführt: Ein Gemisch wurde zunächst bis $a = 4$ normal titriert und dabei die Lage des ins Puffergebiet überleitenden pH-Sprunges kontrolliert. Dann wurde die dem „a“-Wert des ersten der 5 ausgewerteten Punkte entsprechende Menge $\{\text{KOH}\}$ zugesetzt und so lange gewartet, bis der pH-Wert dem nach einem Tage erreichten Endwert entsprach. Darauf wurde die dem letzten der ausgewerteten Punkte entsprechende Menge $\{\text{KOH}\}$ zugesetzt und wiederum die Übereinstimmung der pH-Werte abgewartet. Die so gemessenen Zeiten sind in Kolonne 4 (Tab. 1) registriert. Diese Zahlen zeigen, dass das Gleichgewicht wieder bei den Nickelkomplexen (Nr. 9) besonders langsam erreicht wird. Bei diesem Umsatz Ni—Ca benötigt man Tage, bis der pH-Wert konstant geworden ist, während in den anderen Fällen wenige Stunden oder Bruchteile einer Stunde genügen. Die Zahlen der Kolonne 4 sind deshalb interessant, weil sie uns den ersten Einblick in die Geschwindigkeitsverhältnisse solcher Komplexreaktionen geben.

Sind sowohl M als auch M' Schwermetallkationen, so kann man gewisse Kombinationen deshalb nicht untersuchen, weil bei Zugabe von Alkalihydroxyd das pH infolge der Langsamkeit der Austauschreaktion zunächst so hoch ansteigt, dass das Hydroxyd $\{\text{M}'(\text{OH})_2\}$ des Hilfsmetalls auszufallen beginnt. Dieser Niederschlag geht dann nur so langsam wieder in Lösung, dass praktisch keine Messungen durchführbar sind. Solches haben wir bei den Systemen Zn—Mn und Ni—Mn beobachtet.

Bei den Versuchen für den Artikel „Komplexe XVI“¹⁾, worin die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Y-Komplexe erstmals im Prinzip beschrieben worden ist, war uns die Langsamkeit der Austauschreaktionen vom Typus (II) noch nicht bewusst. Nun hat sich herausgestellt, dass wir damals

¹⁾ H. Ackermann & G. Schwarzenbach, *Helv.* **32**, 1543 (1949).

keine Gleichgewichts-pH-Werte erreicht haben und deshalb die Resultate für K_{MY} zu gross ausfielen. Wir erhielten damals: $\lg K_{ZnY} = 16,58$; $\lg K_{FeY} = 14,45$ und $\lg K_{CuY} = 18,86$. Diese Zahlen sind nun durch diejenigen der Tabelle 1 zu ersetzen.

Wie die Übereinstimmung der Einzelwerte für K_{II} der Kolonne 6 zeigen, sind die Gleichungen (2) gut erfüllt. Unbefriedigend ist die Konstanz einzig beim System 6 mit Blei. Dieses Metall hat sich schon bei der Untersuchung der Nitrilotriacetatkomplexe anormal verhalten¹⁾.

Die Übereinstimmung der beiden völlig unabhängigen Werte für die Bildungskonstante von LaY^- (Nr. 4 und 5) ist ausgezeichnet. Der Wert, der für die Stabilitätskonstante von FeY^{-2} erhalten wurde (Nr. 7), ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit demjenigen aus den Redox-Messungen des Artikels Komplexe XVIII²⁾. ($\lg K_{FeY} = 14,26$.)

Stabilitätskonstanten der Schwermetallkomplexe der Äthylen-diamin-tetraessigsäure sind in der Literatur noch keine zu finden. Zum Vergleich mit unseren Resultaten existiert aber eine Angabe von *Plumb, Martell & Bersworth*³⁾ über die „Relative Strength of Complex Formation“ dieser Säure gegenüber dem Kupfer als Vergleichsmetall. Die Zahlen dieser Autoren wurden mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen erhalten und sollten aus unseren Stabilitätskonstanten mit folgender Gleichung (4) berechnet werden können:

$$S = 100 \cdot \left[\frac{K_{MY}}{K_{CuY}} \right]^{1/2}.$$

Bei den Kationen Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} als M berechnen sich derart die S-Werte: 100; 108; 81; 7,3. Demgegenüber lauten die Messwerte der amerikanischen Autoren für einen Acetatspuffer vom pH-Wert 4,00: 100; 39; 27,2; 8,9. Ein Teil der Diskrepanz ist sicher darauf zurückzuführen, dass die Bildung der Acetatkomplexe, die bei Kupfer und Blei erheblich ist, nicht berücksichtigt wurde, und dass bei einer andern ionalen Stärke gearbeitet worden ist. Die Zahlen, welche dieselben Autoren für den Wert S in Phosphat- und Carbonatpuffern bei höheren pH-Werten erhielten, sind schwer zu interpretieren, da es sich dabei um Gleichgewichtswerte über Fällungen handelt, die nicht genügend definiert sind.

Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichtskonstanten der Assoziation zwischen Metallkation und Äthylen-diamintetraacetat-ion

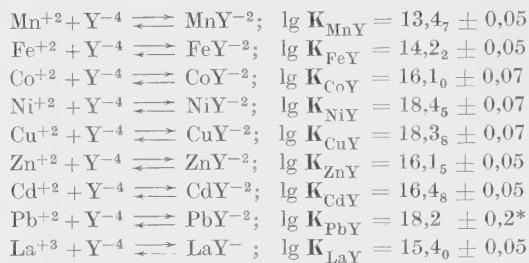


¹⁾ Dieses Heft, Seite 1501.

²⁾ G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 576 (1951).

³⁾ R. C. Plumb, A. E. Martell & F. C. Bergsworth, *Phys. Coll. Chem.* **54**, 1208 (1950).

wurden folgende Werte gefunden, gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel:



* Korrigiert wegen Chlorkomplexbildung des Pb^{+2} -ions und daher gegenüber Tabelle 1 eine etwas grössere Zahl.

Quecksilberkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure.

Die Untersuchungen über die Quecksilberkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure sollen gesondert beschrieben werden, da das Quecksilberion ein von den übrigen Schwermetallionen in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt.

Zur Aufklärung der besonderen Verhältnisse beim Quecksilber wurde die Bildungskonstante des HgY -Komplexes in drei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, nämlich in 0,5-n. KCl , 0,5-n. NaBr und in 0,5-n. NaClO_4 . Alle Messungen wurden wiederum bei einer Temperatur von 20° durchgeführt.

1. Bildungskonstanten des HgY -Komplexes in 0,5-n. KCl und in 0,5-n. NaBr .

In einem Lösungsmittel, das Halogenionen enthält, liegen beim Quecksilber besondere Bedingungen vor, weil das Hg^{+2} -ion sehr stabile Halogenokomplexe bildet. Über deren Stabilität machte *Sillen*¹⁾ folgende Angaben:

$$\text{in 0,5-n. KCl-Lösung: } \frac{[\text{Hg}^*]}{[\text{Hg}]} = r = 9,2 \cdot 10^{+13}$$

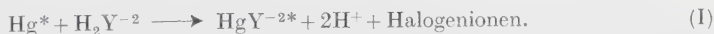
$$\text{wobei } [\text{Hg}^*] = \sum_{x=1}^{x=4} [\text{HgCl}_x]$$

$$\text{in 0,5-n. KBr-Lösung: } \frac{[\text{Hg}^*]}{[\text{Hg}]} = r = 7,0 \cdot 10^{-19}$$

$$\text{wobei } [\text{Hg}^*] = \sum_{x=1}^{x=4} [\text{HgBr}_x]$$

Wie ersichtlich ist, beziehen sich die von *Sillen* gegebenen Stabilitätskonstanten auf 0,5 normale Lösungen, und aus diesem Grunde mussten auch wir unsere Untersuchungen in einem Lösungsmittel der ionalen Stärke $\mu = 0,5$ ausführen.

Mischt man die Teilchen Hg^{+2} und H_2Y^{-2} in äquivalenten Mengen ($c = 10^{-3}$) und macht die Lösung 0,5 normal an KCl oder NaBr , so wird bei der Titration mit KOH als Masslösung der folgende Umsatz vor sich gehen:



Zum Index* rechts oben am Teilchen HgY^{-2} sei vorläufig nur bemerkt, dass er die Möglichkeit andeuten soll, dass dem Hg^{+2} -ion neben „Y“ Chlor- oder Bromionen als Koordinationspartner dienen könnten. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird sich später zeigen.

¹⁾ *Sillen*, Acta chem. Scand. **3**, 539 (1949).

Es kann nun allerdings nicht von vornherein angenommen werden, dass die Reaktion (I) in einem für die rechnerische Auswertung günstigen pH-Gebiet abläuft. Die Lage des Puffergebietes ist natürlich vom Verhältnis der Stabilitäten des HgY^* und des Halogenokomplexes abhängig. Bei gegebener Stabilität des HgY^* -Komplexes wird das Puffergebiet bei um so höheren pH-Werten liegen, je stabiler der Halogenokomplex ist. Da nach *Sillen* der Bromokomplex erheblich stabiler ist als der Chlorokomplex, wird es also in Gegenwart von Bromid sicher höher liegen als in Gegenwart von Chlorid. Die an der Glaselektrode aufgenommenen Titrationskurven zeigten, dass sich die Gleichgewichtskonstante K_I^* der Reaktion (I) tatsächlich leicht ermitteln lässt, indem der auszuwertende Teil der Neutralisationskurve in 0,5-n. KCl im pH-Bereich von 4 bis 5,5, in 0,5-n. NaBr im pH-Bereich von 5,5 bis 7,5 liegt.

Die zur Berechnung der im Vorgang I auftretenden Partikelkonzentrationen notwendigen Gleichungen lauten:

$$\left. \begin{aligned} [\text{Hg}]_t &= c = [\text{HgY}^*] + [\text{Hg}^*] & (1a) \\ [\text{Y}]_t &= c = [\text{HgY}^*] + \alpha \cdot [\text{H}_2\text{Y}] & (1b) \\ [\text{H}]_t &= c \cdot (4 - a) = \beta \cdot [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{H}] & (1c) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\text{wobei } \alpha \cdot [\text{H}_2\text{Y}] = [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{Y}], \text{ also } \alpha \equiv 1 + \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot [\text{H}]} + \frac{1}{K_{\text{HY}} \cdot [\text{H}]}$$

$$\beta \cdot [\text{H}_2\text{Y}] = 2[\text{H}_2\text{Y}] + [\text{HY}], \text{ also } \beta = 2 + \frac{1}{K_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot [\text{H}]}$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich für jeden Punkt der Neutralisationskurve die Gleichgewichtskonstante

$$K_I^* = \frac{[\text{HgY}^*] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Hg}^*] \cdot [\text{H}_2\text{Y}]}$$

berechnen, und da nach *Sillen* $[\text{Hg}^*] = [\text{Hg}] \cdot r$, erhält man ohne weiteres auch die Grösse

$$\frac{[\text{HgY}^*] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Hg}] \cdot [\text{H}_2\text{Y}]} = K_I^* \cdot r = K_I.$$

Daraus ergibt sich schliesslich die gesuchte Komplexbildungskonstante

$$K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgY}^*]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]}$$

mit Hilfe der Beziehung:

$$K_{\text{HgY}^*} = K_I \cdot K_{\text{H}_2\text{Y}} \cdot K_{\text{HY}}$$

Da sich die Messungen auf ein Lösungsmittel der ionalen Stärke $\mu = 0,5$ (KCl oder NaBr) beziehen, mussten auch die Bildungskonstanten K_{HY} und $K_{\text{H}_2\text{Y}}$ der „Protonkomplexe“ H_2Y^{-2} und HY^{-3} für die ionale Stärke 0,5 bestimmt werden. In 0,5-n. KCl ergaben sich folgende Werte:

$$K_{\text{H}_2\text{Y}} = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]}{[\text{HY}^{-3}] \cdot [\text{H}^+]} = 10^{+6,16}; \quad K_{\text{HY}} = \frac{[\text{HY}^{-3}]}{[\text{Y}^{-4}] \cdot [\text{H}^+]} = 10^{-9,87}$$

Die in 0,5-n. KCl aus neun Punkten des Puffergebietes berechneten Einzelwerte für $\log K_{\text{HgY}^*}$ lauten:

24,33; 24,30; 24,29; 24,28; 24,28; 24,29; 24,31; 24,31; 24,29.

Dabei hat der erste ausgewertete Punkt die Koordinaten $a = 2,65$; $\text{pH} = 4,29$, der letzte Punkt die Koordinaten $a = 3,51$; $\text{pH} = 4,92$. Als Mittelwert in 0,5-n. KCl ergibt sich somit:

$$K_{\text{HgY}^*} = 10^{+24,30}$$

In genau derselben Art ergibt sich als Mittelwert in 0,5-n. NaBr:

$$K_{\text{HgY}^*} = 10^{+25,9}$$

2. Bildungskonstante des HgY-Komplexes in 0,5-n. NaClO₄.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Bildungskonstanten des HgY-Komplexes wesentlich verschieden sind, je nachdem man KCl oder NaBr als Lösungsmittel verwendet, war es interessant, die Komplexbildung auch unter vollständigem Ausschluss von Halogenionen zu untersuchen. An eine Auswertung des Neutralisationsgebietes der Reaktion:



war dabei nicht zu denken, da ein Gemisch von Hg^{+2} und H_2Y^{-2} zufolge der ausserordentlichen Stabilität der HgY-Komplexe sehr stark sauer ist, so dass das Gleichgewicht völlig rechts liegt. Es wurde deshalb wiederum zur Austauschmethode mit dem Tetramin N $\equiv (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ („tren“) gegriffen, und zwar zu der früher beschriebenen dritten Messmethode.

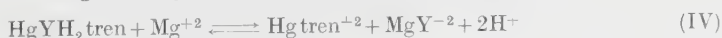
Das bisher benutzte tren-Trihydrochlorid wurde durch Zusatz einer äquivalenten Menge AgNO_3 in das Trihydronitrat verwandelt; als Hilfsmetall wurde das Mg^{+2} gewählt.

Man titrierte also ein Gemisch von äquivalenten Mengen Hg^{+2} , H_2Y^{-2} , $\text{H}_3\text{tren}^{-3}$ (für alle drei Partikel $c = 10^{-3}$) und Mg^{+2} ($c = 10^{-2}$). In 0,5-n. NaClO₄ als Lösungsmittel zeigte die mit NaOH an der Glaselektrode aufgenommene Titrationskurve folgenden eigenartigen Verlauf: siehe Fig. 1, Seite 12.

Es stellte sich nun die Frage, wie die verschiedenen Kurvenstücke II, III und IV zu interpretieren sind. Die Bedeutung des Stückes II ist klar; es entspricht dem Vorgang:



Daran anschliessend wird offenbar zunächst nur ein Proton vom System abgegeben, während die beiden restlichen Protonen erst in höherem pH-Bereich zur Neutralisation gelangen. Diese Tatsache legt für die Gebiete III und IV zwischen $a = 4$ bis $a = 5$ bzw. zwischen $a = 5$ bis $a = 7$ folgende Interpretationen nahe:



Es wird hier also offenbar ein Mischkomplex gebildet, der sowohl „Y“ als „tren“ enthält. Eine solche Mischkomplexbildung ist durchaus möglich. Wir werden später zeigen, dass ein Metall mit der Koordinationszahl 6 bei der Komplexbildung mit „Y“ keineswegs immer die sechs Koordinationsstellen benützt, die ihm vom Anion Y^{-4} zur Verfügung gestellt werden, sondern dass vielmehr auch fremde Koordinationspartner eingelagert werden können.

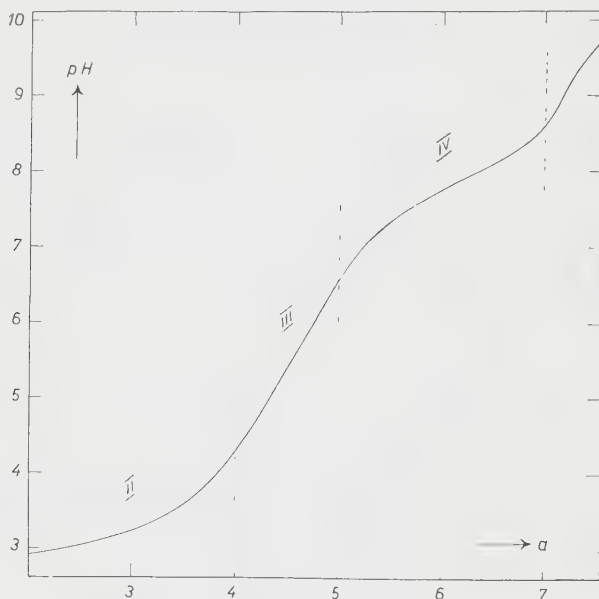


Fig. 1.

Neutralisationskurve eines Gemisches von äquivalenten Mengen Hg^{+2} , H_2Y^{-2} , H_3tren^{+3} ($c = 10^{-3}$) und Mg^{+2} ($c = 10^{-2}$) in 0,5-n. $NaClO_4$ als Lösungsmittel.

Die zur Bestimmung der in (III) vorkommenden Konzentrationen benutzten Gleichungen lauten:

$$\left. \begin{aligned} [Hg]_t &= c - [HgY] + [HgYH_2tren] & (3a) \\ [Y]_t &= c = [HgY] + [HgYH_2tren] & (3b) \\ [tren]_t &= c \cdot \alpha = [H_3tren] + [HgYH_2tren] & (3c) \\ [H]_t &= c \cdot (7 - \alpha) = \beta [H_3tren] + 2 [HgYH_2tren] + [H] & (3d) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\text{wobei } \alpha [H_3tren] = [H_3tren] + [H_2tren], \text{ also } \alpha \equiv 1 + \frac{1}{K_{H_3tren} \cdot [H]}$$

$$\beta [H_3tren] = 3 [H_3tren] + 2 [H_2tren], \text{ also } \beta \equiv 3 + 2 \frac{1}{K_{H_3tren} \cdot [H]}$$

(Die Teilchen $Htren$ und $tren$ sind sicher vernachlässigbar.) Die Gleichungen (3) liefern

$$K_{III} = \frac{[HgYH_2tren] \cdot [H^+]}{[HgY^{-2}] \cdot [H_3tren^{+3}]}$$

Die aus fünf Kurvenpunkten erhaltenen Einzelwerte für $-\log K_{III}$ sind:

$$2,14; 2,08; 2,05; 2,02; 1,97$$

mit dem Mittelwert:

$$K_{III} = 10^{-2,05}$$

Für das Kurvenstück IV gilt:

$$\left. \begin{aligned} [Hg]_t &= c = [Hg tren] + [HgYH_2 tren] & (4a) \\ [Y]_t &= c = [MgY] + [HgYH_2 tren] & (4b) \\ [tren]_t &= c = [Hg tren] + [HgYH_2 tren] & (4c) \\ [Mg]_t &= 10c = [Mg] + [MgY] & (4d) \\ [H]_t &= c \cdot (7-a) = 2[HgYH_2 tren] + [H] & (4e) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(Die Teilchen HgY , H_3tren , H_2tren , $Htren$ und $tren$ sind sicher zu vernachlässigen.)

Es wurde wiederum aus fünf Kurvenpunkten

$$K_{IV} = \frac{[Hg tren] \cdot [MgY] \cdot [H]^2}{[HgYH_2 tren] \cdot [Mg]}$$

berechnet.

Einzelwerte für $-\log K_{IV}$: 16,72; 16,77; 16,80; 16,80; 16,80.

Mittelwert:

$$K_{IV} = 10^{-16,78}$$

Schliesslich erhält man die gesuchte Komplexbildungskonstante

$$K_{HgY} = \frac{[HgY]}{[Hg] \cdot [Y]}$$

auf Grund der folgenden Beziehung:

$$K_{HgY} = \frac{K_{Hgtren} \cdot K_{MgY}}{K_{Htren} \cdot K_{H_2tren} \cdot K_{H_3tren} \cdot K_{III} \cdot K_{IV}}$$

Da in einem Lösungsmittel der ionalen Stärke $\mu = 0,5$ ($NaClO_4$) gearbeitet wurde, müssen alle Bildungskonstanten der rechten Seite der Gleichung auf diese ionale Stärke bezogen werden.

Für die Komplexbildungskonstante des Magnesiums wurde in 0,5-n. $NaClO_4$ gefunden:

$$K_{MgY} = 10^{+8,3}$$

Weiter ist nach Messungen von *J. E. Prue*¹⁾:

$$K_{Hgtren} = 10^{+22,8 \pm 0,5} \quad (\text{in } 0,5\text{-n. } NaClO_4)$$

$$K_{Htren} \cdot K_{H_2tren} \cdot K_{H_3tren} = 10^{+28,92} \quad (\text{in } 0,5\text{-n. } KCl)$$

Mit Hilfe dieser Werte und den oben bestimmten Mittelwerten von K_{III} und K_{IV} lässt sich nun K_{HgY} für das halogenfreie Medium der ionalen Stärke $\mu = 0,5$ berechnen. Das Resultat lautet:

$$K_{HgY} = 10^{+21,4 \pm 0,8}$$

Die etwas grosse Fehlerbreite von $\pm 0,8$ im $\log K_{HgY}$ rührt im wesentlichen davon her, dass sich $\log K_{Hgtren}$ nur auf $\pm 0,5$ genau bestimmen lässt (*Prue*).

¹⁾ *G. Schwarzenbach & J. E. Prue*, *Helv.* **33**, 963 (1950).

Die für die verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Daten sind in Tab. 1 nochmals zusammengefasst. Ferner enthält die Tab. auch die von *Prue* gefundenen Bildungskonstanten für den Komplex Hgtren.

Tabelle 1.

Lösungsmittel	0,5-n. KCl	0,5-n. NaBr	0,5-n. NaClO ₄
$\log K_{\text{HgY}}$	$24,30 \pm 0,1$	$25,95 \pm 0,1$	$21,0 \pm 0,8$
$\log K_{\text{Hgtren}}$	$25,8 \pm 0,1$	$27,3 \pm 0,1$	$22,8 \pm 0,5$

Zu dieser Tab. sei noch ergänzend bemerkt, dass auch für die Komplexbildungskonstanten des Hgtren („tren“ = $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$), des Hgden („den“ = $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$) und des Hgptn („ptn“ = $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—NH}_2$) verschiedene Werte gefunden wurden,



je nachdem die Lösung Cl⁻- oder Br⁻-ionen enthielt¹⁾.

Bevor wir diese Erscheinungen erklären, sei zunächst an die Bedeutung der gemessenen Komplexbildungskonstanten K_{HgY} erinnert:

Da die Halogenokomplexbildung des freien Hg^{+2} -ions mittels der Angaben von *Sillen* eliminiert worden ist, messen unsere Konstanten die freie Energie der Bildung der betreffenden Komplexe ausgehend vom hydratisierten Hg^{+2} -ion. Der Unterschied der Komplexbildungskonstanten K_{HgY} in den verschiedenen Medien ist also nicht durch die verschieden starke Halogenokomplexbildung des mit dem Chelatkomplex im Gleichgewicht stehenden Quecksilberions bedingt. Demnach können dafür nur die beiden übrigen Partikeln des Massenwirkungsausdruckes für K_{HgY} verantwortlich sein, und es fragt sich nun, wie diese Partikel beschaffen sind.

Es ist ausgeschlossen, dass der freie Chelatkomplexbildner Y^{-4} in den verschiedenen Medien in verschiedenen Zuständen vorliegt. So bleibt zur Erklärung der unterschiedlichen Werte von K_{HgY} nur noch die eine Annahme, dass sich in den verschiedenen Medien verschiedene Komplexe bilden. Es werden in chloridhaltigem Lösungsmittel noch Cl⁻-ionen, in bromidhaltigem Lösungsmittel noch Br⁻-ionen als Koordinationspartner im Y-Komplex vorhanden sein, und die Komplexbildungskonstante kann deshalb in halogenhaltiger Lösung folgendermassen geschrieben werden:

$$K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgY}(\text{Hal})_x]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]}$$

wobei der Index x noch unbestimmt ist.

Analoges gilt für die oben zitierten Quecksilber-Aminkomplexe. Hier ist die koordinative Bindung von Halogenionen leicht verständ-

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. E. Prue, *Helv.* **33**, 974, 985, 995 (1951).

lich, wenn man bedenkt, dass das Hg^{+2} -ion in vielen Komplexen die maximale Koordinationszahl 6 betätigt. Da die Tetramine „tren“ und „trien“ nur vier, die Triamine „den“ und „ptn“ sogar nur drei Ligand- atome besitzen, bleibt das Hg^{+2} -ion trotz der Komplexbildung koordinativ ungesättigt, und die Koordinationslücken werden infolge der ausserordentlichen Affinität des Quecksilbers zu Halogen nicht einfach durch Wassermoleküle, sondern durch Cl^- oder Br^- besetzt.

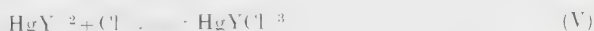
Es war dagegen interessant, festzustellen, dass auch ein in Gegenwart von Halogenionen gebildeter HgY -Komplex noch Halogen als Koordinationspartner enthält, obwohl das Äthylendiamintetraacetat sechs Koordinationsstellen zur Verfügung stellt. Dies bedeutet, dass auch das Anion Y^{-4} das Quecksilberion nicht koordinativ zu sättigen vermag.

Die Tendenz des Quecksilbers, neben „Y“ als weitere Liganden Halogenionen aufzunehmen, äussert sich übrigens auch sehr schön darin, dass es ohne weiteres gelingt, den halogenfreien HgY -Komplex direkt mit Halogen- oder Rhodanidionen potentiometrisch zu titrieren.

Der halogenfreie HgY -Komplex wurde durch Auflösen von frisch gefälltem HgO in $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ dargestellt. Die Titrationsen wurden an einer blanken Silberelektrode mit 0,1-n. Halogenid- bzw. 0,1-n. Rhodanidlösung vorgenommen. Um sofort einen Niederschlag von AgCl zu erzeugen, wurde vor der Titration etwas AgNO_3 zur Messlösung zugefügt. Die ionale Stärke μ betrug 0,5, erzeugt mit NaNO_3 .

Für jeden Zusatz von Masslösung lässt sich aus den Potentialen der Silberelektrode die Konzentration der Halogen- bzw. Rhodanid- ionen im Titrationsgemisch berechnen. Dabei ergab sich, dass die von der Elektrode angezeigten Konzentrationen erheblich kleiner sind als die analytischen. Dies besagt, dass das Komplexion HgY^{-2} Halogen- bzw. Rhodanidionen aufgenommen haben muss.

Bei der Titration mit 0,1-n. Chloridlösung erhält man ein Flach- gebiet, das folgendem Vorgang entspricht:



Die Gleichgewichtskonstante K_Y dieser Reaktion lautet:

$$K_Y = \frac{[\text{HgY}(\text{Cl})^{-3}]}{[\text{HgY}^{-2}] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

Wenn man nun nach der Formel: $E = E_0 + 0,058 \log [\text{Ag}^+]$ für den Mittelpunkt des Puffergebietes zunächst die Konzentration $[\text{Ag}^+]$ und daraus mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes L_{AgCl} die Konzentra- tion $[\text{Cl}^-]$ berechnet, so wird ein Wert für K_Y erhalten, da im Mittel- punkt die Konzentrationen $[\text{HgY}^{-2}]$ und $[\text{HgY}(\text{Cl})^{-3}]$ gleich gross sein müssen. Auf gleiche Art können die bei der Titration mit Bromid-, Jodid- oder Rhodanidlösung beobachteten Mittelpunktspotentiale aus- gewertet werden. Die Resultate für die verschiedenen Gleichgewichts-

konstanten K_Y seien in folgender Tab. 2 zusammengestellt. Diese enthält weiter die für die Rechnung benutzten Löslichkeitsprodukte L .

Tabelle 2.

	X = Cl ⁻	X = Br ⁻	X = J ⁻	X = CNS ⁻
$K_Y = \frac{[\text{HgYX}^{-3}]}{[\text{HgY}^{-2}] \cdot [\text{X}]}$	$10^{4,3}$	$10^{5,8}$	$10^{8,9}$	$10^{6,8}$
$L_{\text{AgX}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{X}^-]$	$10^{-9,8}$	$10^{-12,2}$	$10^{-15,8}$	$10^{-12,3}$

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Festigkeit der Bindung des Halogenliganden in der Reihenfolge Cl $\rightarrow$ Br $\rightarrow$ J bedeutend zunimmt. Dies entspricht der bekannten grösseren Stabilität der Mercuribromokomplexe gegenüber den Mercurichlorokomplexen (siehe r-Werte von *Sillen*). Dieselben Verhältnisse zeigen sich im übrigen auch in Tab. 1.

Abschliessend sei noch folgende Betrachtung angestellt:

Macht man die Annahme, dass das Quecksilberion auch in den Medien 0,5-n. KCl und 0,5-n. NaBr neben „Y“ nur 1 Halogenion koordinativ bindet, so haben die Konstanten der Tab. 1 folgende Bedeutung:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgYCl}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]} = 10^{+24,3}$$

$$\text{in 0,5-n. NaBr: } K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgYBr}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]} = 10^{+25,95}$$

Andererseits ist nach Tab. 2:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } \frac{[\text{HgYCl}]}{[\text{HgY}]} = 0,5 \cdot 10^{+4,3}$$

$$\text{in 0,5-n. NaBr: } \frac{[\text{HgYBr}]}{[\text{HgY}]} = 0,5 \cdot 10^{+5,8}$$

Aus den beiden für das gleiche Medium gültigen Konstanten lässt sich nun leicht je ein Wert für die Komplexbildungskonstante des halogenfreien HgY-Komplexes gewinnen und zwar durch folgende Beziehungen:

$$1. K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgY}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]} = \frac{[\text{HgYCl}] \cdot [\text{HgY}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}] \cdot [\text{HgYCl}]} = \frac{10^{24,3}}{0,5 \cdot 10^{+4,3}} = 2 \cdot 10^{+20,0}$$

oder $\log K_{\text{HgY}} = 20,30$

$$2. K_{\text{HgY}} = \frac{[\text{HgY}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}]} = \frac{[\text{HgYBr}] \cdot [\text{HgY}]}{[\text{Hg}] \cdot [\text{Y}] \cdot [\text{HgYBr}]} = \frac{10^{25,95}}{0,5 \cdot 10^{+5,8}} = 2 \cdot 10^{+20,15}$$

oder $\log K_{\text{HgY}} = 20,45$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der völlig unabhängig voneinander bestimmten Werte für den halogenfreien Komplex ausgezeichnet. Zudem liegen sie innerhalb der Fehlerbreite des in 0,5-n. NaClO₄ direkt bestimmten Wertes (s. Tab. 1), was umgekehrt zum Schluss berechtigt, dass die oben gemachten Annahmen weitgehend erfüllt sind, dass also in den von uns untersuchten Medien vorwiegend nur 1 Halogenion als Heteroligand gebunden wird.

Metallkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure mit Fremdliganden.

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir einen Einblick in die Strukturverhältnisse eines Metall-Y-Komplexes getan. Auf Grund von acidimetrischen Titrationen ergab sich, dass das Hg^{+2} -ion im HgY -Komplex je nach Lösungsmittel Cl^- oder Br^- -ionen als Fremdliganden koordiniert, und zwar trotzdem ihm vom Anion Y^{-4} zwei basische Stickstoffatome und vier Carboxylatgruppen zur Verfügung gestellt werden. Dieses Verhalten ist wohl dahin zu interpretieren, dass die Bildung von fünf Chelatringen manchmal zu erheblichen Spannungen im komplexen Ion führt, wodurch seine Stabilität stark vermindert wird. Es werden sich deshalb stabilere Komplexe bilden, wenn einer der fünf Chelatringe offen und die freie Koordinationsstelle durch einen passenden Fremdliganden besetzt ist.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass sich Fremdliganden auch in anderen Metall-Y-Komplexen nachweisen lassen.

Dazu wollen wir zunächst überlegen, welche Wege überhaupt offenstehen, um zu erfahren, ob das Anion Y^{-4} sich gegenüber einem bestimmten Metall der Koordinationszahl 6 als hexafunktionelle Gruppe betätigt oder ob einzelne Koordinationsstellen durch andere Liganden besetzt sind. Diese Frage kann im allgemeinen auf zwei Arten entschieden werden: man versucht entweder, den Fremdliganden auf irgendeine Weise direkt nachzuweisen, oder man sucht frei herausragende Carboxylatgruppen zu finden, die sich durch ihre Basizität bemerkbar machen müssen. Können in Y-Komplexen abstehende Carboxylatgruppen nachgewiesen werden, so müssen bei den Metallen der Koordinationszahl 6 notwendigerweise Fremdliganden koordinativ gebunden sein.

Das erste dieser beiden Verfahren ist nun allerdings leichter anwendbar und wird deshalb im folgenden häufiger gebraucht. Darüber hinaus werden wir bei der Besprechung der Hydroxokomplexe noch einem speziellen, dritten Verfahren begegnen.

Da man alle Komplexe in wässriger Lösung untersucht, werden als häufigste Heteroliganden die Wassermolekel und das Hydroxylum auftreten. Diese beiden Koordinationspartner sollen deshalb an erster Stelle betrachtet werden.

1. Metall-Y-Komplexe mit H₂O oder OH' als Heteroliganden.

Bei der Untersuchung der Komplexbildung der Metalle mit Äthylendiamintetraessigsäure hat sich gezeigt, dass die Metall-Y-Komplexe mehr oder weniger stark ausgeprägte acide Eigenschaften besitzen¹⁾. Insbesondere bei den dreiwertigen Metallen wie Fe⁺³, Cr⁺³, Al⁺³ wurden ganz beträchtliche Aciditäten festgestellt²⁾. Diese allen MY-Komplexen in gewissem Grad eigentümliche saure Natur ist nur mit der Annahme erklärbar, dass sich Hydroxokomplexe MYOH bilden. Es kann daher umgekehrt das Bestreben eines Metallions OH'-ionen in seine Koordinationssphäre aufzunehmen unmittelbar durch die saure Natur des betreffenden MY-Komplexes nachgewiesen und unter Umständen sogar quantitativ gemessen werden²⁾.

Es fragt sich nun, ob man aus der Tatsache der Hydroxokomplexbildung schliessen darf, dass auch bei tieferen pH-Werten eine Carboxylatgruppe absteht und somit die sechste Ligandstelle durch Wasser besetzt ist. Dieser Schluss ist nicht berechtigt, denn für den Vorgang der Hydroxokomplexbildung sind zwei Formulierungen denkbar:



Ein Hydroxokomplex kann also nicht nur durch Loslösung eines Protons aus koordiniertem Wasser gebildet werden, sondern auch durch Verdrängung einer Carboxylatgruppe durch ein OH'-ion. Will man entscheiden, ob eine H₂O-Molekel koordinativ gebunden ist oder nicht, so muss man deshalb die basischen Eigenschaften der Komplexe untersuchen.

Die freie Energie der Anlagerung eines Protons und damit die Basizität des Komplexes wird bei Anwesenheit einer frei abstehenden Carboxylatgruppe einen höheren Wert erreichen, als wenn mit der Protonanlagerung eine Ringöffnung verbunden ist. Deshalb sollte es möglich sein, auf Grund von Basizitätsmessungen zu entscheiden, ob in einem Y-Komplex eine Carboxylatgruppe absteht oder nicht. Das folgende soll dies näher erläutern:

Im Komplexion CrY⁻ ist sicher eine abstehende Carboxylatgruppe vorhanden und die sechste Ligandstelle am Cr⁺³ durch Wasser besetzt, denn aus stark saurer Lösung lassen sich direkt dunkelviolette Kristalle der komplexen Säure CrHY(H₂O) isolieren³⁾. Aus dieser Verbindung lässt sich das Wasser auch im Hochvakuum bei 100° nicht entfernen. Der pK-Wert des Teilchens CrHY(H₂O) wurde zu $1,95 \pm 0,08$ bestimmt⁴⁾.

¹⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, *Helv.* **31**, 459 (1948).

²⁾ Die Aciditäten der Komplexionen FeY⁻ und CrY⁻ sind neuerdings gemessen worden: G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 576 (1951).

³⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, *Helv.* **31**, 459 (1948).

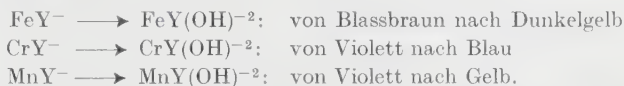
⁴⁾ G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 576 (1951).

Das Komplexion FeY^- zeigt bis hinunter zu pH 2,5 keinerlei Basizität¹⁾; der pK-Wert eines Teilchens FeHY muss somit sicher kleiner sein als 1,5. Die Basizität des Teilchens FeY^- ist also wesentlich geringer als die des Teilchens CrY^- , und daraus darf man schliessen, dass sich das Anion Y^{4-} gegenüber dem Fe^{3+} als hexafunktionelle Gruppe betätigt, dass also im FeY^- keine H_2O -Molekel koordinativ gebunden ist.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass es sich bei der Verbindung $\text{CrHY}(\text{H}_2\text{O})$ um die einzige in fester Form gefasste Komplexsäure mit Äthylendiamin-tetraacetat handelt, die eine H_2O -Molekel als Fremdligand enthält.

2. Metall-Y-Komplexe mit CNS^- , CN^- , NH_3 oder $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (= „en“) als Heteroliganden.

Wir haben gesehen, dass die Bildung von Hydroxokomplexen leicht an der sauren Natur der betreffenden MY-Komplexe zu erkennen ist. Es ist aber noch auf andere, direkte Art möglich, nachzuweisen, dass das Metallion bei der Neutralisation tatsächlich seine Koordinationssphäre wechselt, nämlich durch Farbreaktionen. So existieren zum Beispiel folgende Farbwechsel:



Solche Farbwechsel sind auch zu erwarten, wenn statt OH^- Ionen andere Fremdliganden in die Koordinationssphäre des Metallions aufgenommen werden. Deshalb kann man umgekehrt mit ihrer Hilfe auf einfache Art M-L-Bindungen (L: Fremdligand) nachweisen. Dazu seien folgende Beispiele angeführt:

Tabelle 1.

Lösung des Komplexes	Zusatz	Farbumschlag
CoY^{-2}	KNCS	blassviolett $\rightarrow$ tiefviolett
CoY^{-2}	NH_3	blassviolett $\rightarrow$ tiefviolett
CoY^{-2}	„en“	blassviolett $\rightarrow$ braun
CoY^{-2}	KCN	blassviolett $\rightarrow$ violettbraun
FeY^-	KCNS	blassbraun $\rightarrow$ zitronengelb
NiY^{-2}	„en“	hellblau $\rightarrow$ violettblau
NiY^{-2}	KCN	hellblau $\rightarrow$ dunkelviolet
CuY^{-2}	„en“	hellblau $\rightarrow$ tiefblau-rotstichig
CuY^{-2}	KCN	hellblau $\rightarrow$ dunkelgrün-blau

In allen diesen Fällen kann es sich nicht einfach um Zerstörung der Y-Komplexe handeln, denn es müssten ganz andere Färbungen

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 576 (1951).

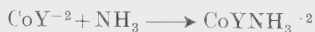
entstehen, wenn sich die gewöhnlichen Rhodano-, Cyano-, Amin- oder en-Komplexe bilden würden. Einzig ein Überschuss von CN^- -Ionen kann das Äthylendiamintetraacetat vollständig vom Metall verdrängen; dieser Vorgang ist aber eine Zeitreaktion und verläuft über leicht erkennbare Zwischenstufen (siehe Tab. 1).

Wir haben somit auf Grund von Farbeffekten gezeigt, dass sich CNS^- , CN^- , NH_3 und „en“ ohne weiteres als Fremdliganden in bestimmte Metall-Y-Komplexe einführen lassen. Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe aufzuklären. Diese Aufgabe haben wir für die in Tab. 1 erwähnten Reaktionen des CoY^{-2} in Angriff genommen, und zwar durch Aufnahme von Job-Diagrammen¹⁾. Zu diesem Zweck wurden neutrale Lösungen von CoY^{-2} mit gleichkonzentrierten Lösungen von KCNS , NH_3 , en oder KCN im Verhältnis $x:(1-x)$ miteinander gemischt und im Stufenphotometer „Leifo“ der Extinktionsmodul ε ermittelt²⁾. Davon wurde die Grösse ε' abgezählt, die derjenigen Extinktion des Gemisches entspricht, die zu beobachten wäre, wenn keine Heterokomplexbildung erfolgen würde; da alle unsere Zusatzlösungen farblos sind, entspricht ε' also der Extinktion eines Gemisches von CoY^{-2} und H_2O im Verhältnis $x:(1-x)$. Auf diese Weise wurden die zu den jeweiligen ε -Werten gehörigen ε' -Werte ermittelt und schliesslich $\varepsilon^* \equiv (\varepsilon - \varepsilon')$ gegen x aufgetragen. So erhielten wir zum Beispiel für die Reaktion zwischen CoY^{-2} und Rhodanid die Kurven der folgenden Fig. 2.

Die drei Kurven für $c = 1$, $c = 0,75$ und $c = 0,5$ besitzen alle ein Maximum beim Abszissenwert $x = 0,5$. Bei dieser Zusammensetzung der Lösung ist also die Konzentration des farbigen Assoziats am grössten, und damit ist bewiesen, dass die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 zusammentreten:



Zu analogen Kurven gelangten wir auch bei der Reaktion zwischen CoY^{-2} und NH_3 , so dass auch diese Partner im Verhältnis 1:1 zusammentreten müssen:



Anders liegen die Verhältnisse bei der Reaktion zwischen CoY^{-2} und „en“. Es stellte sich zunächst heraus, dass die Extinktionen der Reaktionsgemische nicht konstant bleiben, und zwar wurden auch nach einigen Tagen immer wieder Änderungen festgestellt. Um Fehler durch Luftoxydation zu vermeiden, wurden frische Lösungen vierzehn Tage unter Stickstoff aufbewahrt und dann die Extinktionen gemessen. Es ergab sich dabei eine Kurve mit einem Maximum beim Ver-

¹⁾ Job, Ann. chim. 10 **9**, 113 (1928); 11 **6**, 97 (1935).

²⁾ Für alle Messungen wurde das Lichtfilter 50 verwendet.

hältnis $\text{Co}:\text{en} = 1:2$. Demnach wäre die Heterokomplexbildung folgendermassen zu formulieren:



Diese Reaktion ist aber offenbar erst nach längerer Zeit beendet, indem langsam immer weitere Carboxylatgruppen vom Metall verdrängt werden, bis endlich der Bis-, „en“-komplex gebildet ist.

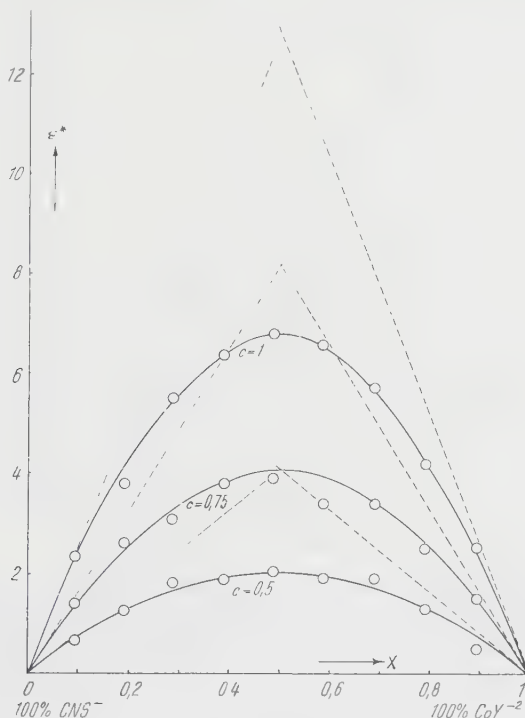
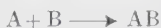


Fig. 2.

Bei der Untersuchung der Braunfärbung von CoY^{-2} -Lösungen bei Zusatz von KCN erhielten wir völlig unübersichtliche Extinktionen, die wir nicht weiter ausgewertet haben. Vermutlich werden auch hier die Carboxylatgruppen im Laufe der Zeit mehr und mehr verdrängt.

*W. D. Treadwell*¹⁾ hat an Beispielen gezeigt, dass man aus *Job*-Diagrammen auch die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Reaktion erhalten kann. Während seine Kurven aber lineare Äste besitzen, ist dies bei den unserigen nicht der Fall (siehe Fig. 2), und es ist deshalb hier nötig, exakte Beziehungen zwischen der Neigung $d\varepsilon^*/dx$ und der Gleichgewichtskonstanten k zu finden.

Dazu betrachte man die schematische Reaktion:



¹⁾ *Schäppi & Treadwell*, *Helv.* **31**, 577 (1948).

Der molare Extinktionskoeffizient des Partners A sei ε_A , derjenige des Partners B ε_B und der des Assoziats ε_{AB} . Es gelten nun die folgenden Beziehungen:

1. $\varepsilon = \varepsilon_{AB} \cdot [AB] + \varepsilon_A \cdot [A] + \varepsilon_B \cdot [B]$
 2. $[A] = c \cdot x - [AB]$,
 3. $[B] = c \cdot (1 - x) - [AB]$,
 4. $\varepsilon' = \varepsilon_A \cdot c \cdot x + \varepsilon_B \cdot c \cdot (1 - x)$.
- (Bedeutung von ε' siehe S. 20.)

In unserem Fall ist $\varepsilon_B = 0$, und man erhält für die Grösse $\varepsilon^* \equiv (\varepsilon - \varepsilon')$ (Ordinate in Fig. 2):

$$\varepsilon^* = [AB] \cdot (\varepsilon_{AB} - \varepsilon_A) \text{ oder: } [AB] = \varepsilon^* / \varepsilon_m \text{ wobei } \varepsilon_m \equiv \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A$$

Mit Hilfe des Massenwirkungsausdruckes

$$k = \frac{[AB]}{[A] \cdot [B]}$$

ergibt sich schliesslich als Gleichung für die *Job*-Kurve:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m \left[\frac{c + 1/k}{2} - \sqrt{\left(\frac{c + 1/k}{2} \right)^2 - c^2 x(1-x)} \right] \quad (1)$$

Die Neigung dieser Kurve ergibt sich durch Differentiation:

$$\frac{d\varepsilon^*}{dx} = \frac{\varepsilon_m k c^2 (1 - 2x)}{[(kc + 1)^2 - 4k^2 c^2 x(1-x)]^{1/2}} \quad (2)$$

und für die Neigung bei $x = 0$ und $x = 1$ erhält man somit:

$$\left(\frac{d\varepsilon^*}{dx} \right)_{x=0} = - \left(\frac{d\varepsilon^*}{dx} \right)_{x=1} = \frac{\varepsilon_m k c^2}{(kc + 1)} \quad (3)$$

Diese Neigung wird nun experimentell bestimmt durch Anlegen der Tangenten bei $x = 0$ und $x = 1$ (siehe Fig. 2) und damit hat man zwei Gleichungen ((1) und (3)) zur Bestimmung der beiden Unbekannten ε_m und k zur Verfügung. Auf diese Weise haben wir die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen zwischen CoY^{-2} und Rhodanid und zwischen CoY^{-2} und Ammoniak berechnet. Es zeigte sich aber dabei, dass kleine Unsicherheiten beim Anlegen der Tangenten das Resultat für k erheblich verändern. Um zuverlässigere Werte für k zu erhalten, haben wir deshalb unsere Kurven noch auf andere Weise ausgewertet. Nach Gleichung (1) lassen sich ja ε_m und k auch aus zwei beliebigen Punkten derselben Kurve oder aus zwei beliebigen Punkten von zwei verschiedenen Kurven bestimmen. Es ergab sich allerdings auch bei diesen Methoden, dass die Genauigkeit des Photometers „Leifo“ für eine exakte Bestimmung von k nicht ausreicht, doch dürfte die Grössenordnung der folgenden Konstanten immerhin richtig sein.

Die gefundenen Mittelwerte lauten:

$$k = \frac{[\text{CoYCNS}^3]}{[\text{CoY}^{-2}][\text{CNS}^-]} = 0,7$$

$$k = \frac{[\text{CoYNH}_3^{-2}]}{[\text{CoY}^{-2}][\text{NH}_3]} = 12,3$$

Der Heterokomplex CoYCNS^{-3} ist also ein sehr instabiles Gebilde. Dies haben wir schon früher vermutet, weil nämlich die tiefe Violettfärbung des blassvioletten CoY^{-2} erst bei Zusatz erheblicher Mengen von KCNS zu beobachten ist. In Analogie dazu erhält man auch den blauen Tetra-rhodano-cobalt(II)-komplex $\text{Co}(\text{CNS})_4^{-2}$, der in der qualitativen Analyse zum Nachweis von Kobalt verwendet wird, erst bei Gegenwart grosser Mengen Rhodanid. Es wird sich hier um eine ähnlich kleine Komplexbildungskonstante handeln.

Der Fremdligand NH_3 haftet jedoch beträchtlich stärker am Co-ion des CoY^{-2} -Komplexes fest.

3. Metall-Y-Komplexe mit Br^- und NO_2^- als Heteroliganden.

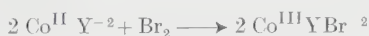
Es wurde oben gezeigt, dass man in Äthylendiamintetraacetatkomplexe des Kobalt(II) durch Zusatz entsprechender Lösungen verschiedene Fremdliganden einführen kann. Eine solch direkte Einführung von Fremdliganden ist nun bei den Y-Komplexen des Kobalt(III) nicht mehr möglich. Dennoch sind auch hier Heterokomplexe bekannt. Sie lassen sich aber nur ausgehend vom CoY^{-2} -Komplex gewinnen und zwar so, dass man diesen mit einem solchen Oxydationsmittel behandelt, das, nach Aufnahme eines Elektrons vom Zentralatom, gleich als Ligand gebunden wird. Danach kommen als Oxydationsmittel unter anderen folgende in Betracht:



Chlor führte jedoch (wie PbO_2) direkt zum violetten CoY^- . Auch die Versuche mit Dicyan hatten keinen Erfolg, indem sich in den erhaltenen Produkten niemals CN^- -ionen als Fremdliganden nachweisen liessen. Erfolgreich waren dagegen die Oxydationen mit Brom und mit nitrosen Gasen.

a) CoY^- -Komplexe mit Br^- als Heteroligand.

Versetzt man eine schwach saure Lösung in der Kälte mit Brom, so bildet sich ein tief grüner Bromkomplex des Kobalt(III):



Gibt man genügende Mengen starker Säure hinzu, so fallen schöne Kristalle mit dem Anion $\text{Co}^{\text{III}} \text{HYBr}^{-1}$. Mit zwölf verschiedenen Kationen wurden derart Bromkomplexe in ausgezeichnet kristallisiertem Zustand präparativ dargestellt¹⁾.

Die wässrigen Lösungen der Ionen $\text{Co}^{\text{III}} \text{YBr}^{-2}$ und $\text{Co}^{\text{III}} \text{HYBr}^{-1}$ sind nun allerdings thermodynamisch instabil, denn sie verlieren in der Kälte langsam, in der Hitze schneller den Fremdliganden Br^- , wobei das violette $\text{Co}^{\text{III}} \text{Y}^{-1}$ entsteht. Der Heterokomplex bildet also

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 32, 839 (1948).

nur ein bei der Oxydation auftretendes Zwischenprodukt, das sich in das stabilere $\text{Co}^{\text{III}}\text{Y}^-$ umzuwandeln sucht. Offenbar betätigt sich das Anion Y^{-4} gegenüber dem Co^{+3} -ion als hexafunktionelle Gruppe.

Die Acidität des Anions $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYBr}^-$ beträgt: $\text{pK} = 2,98 \pm 0,05^1$).

b) CoY^- -Komplexe mit NO_2^- als Heteroligand.

Versetzt man eine neutrale Lösung von $\text{Co}^{\text{II}}\text{Y}^{-2}$ mit Nitrit und säuert mit Essigsäure an, so wird die Lösung tief rotbraun. Fügt man darauf Mineralsäure zu, so fällt ein Salz mit dem Anion $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYNO}_2^-$ aus. Man erhält also wieder einen Heterokomplex des Co^{III} . Das Nitrit-ion lässt sich auch durch Kochen der wässrigen Lösungen von $\text{Co}^{\text{III}}\text{YNO}_2^{-2}$ oder $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYNO}_2^-$ nicht entfernen, es haftet also beträchtlich stärker am Zentralatom als das Br^- .

Der pK -Wert des Anions $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYNO}_2^-$ beträgt $2,98^1$), wie derjenige des Anions $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYBr}^-$. Die Übereinstimmung dieser Werte ist nicht überraschend, handelt es sich doch in beiden Fällen um die Acidität einer frei abstehenden Carboxylgruppe in einem $\text{Co}^{\text{III}}\text{Y}$ -Komplex mit einem einfach negativen Heteroligand.

Es wurde schliesslich auch versucht, aus dem $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}^{-2}$ -Komplex durch Oxydation mit Brom den Heterokomplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{YBr}^{-2}$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{HYBr}^-$, durch Oxydation mit Dicyan den Heterokomplex $\text{Fe}^{\text{III}}\text{YCN}^{-2}$ oder $\text{Fe}^{\text{III}}\text{HYCN}$ zu erhalten. Diese Bemühungen blieben aber ohne Erfolg.

So sind bisher nur drei Komplexsäuren fest gefasst worden: die Anionen $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYBr}^-$ und $\text{Co}^{\text{III}}\text{HYNO}_2^-$ in Form ihrer Salze und die früher besprochene Säure $\text{CrHY}(\text{H}_2\text{O})$.

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 576 (1951).

Lebenslauf.

Am 13. August 1923 wurde ich in Glarus geboren. Ich bin heimatberechtigt in Glarus und Elm. Die Primarschule besuchte ich in Glarus und Schaffhausen und anschliessend die Sekundarschule in Zürich. Am Gymnasium B der Töcherschule der Stadt Zürich absolvierte ich im Frühjahr 1943 die Maturitätsprüfung und liess mich im Herbst desselben Jahres an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich immatrikulieren. Ich wählte als Hauptfach Chemie, als Nebenfächer Physik, Physiologie und Mathematik. Vorlesungen auf dem Gebiete der Chemie und physikalischen Chemie besuchte ich bei den Herren Professoren P. Karrer, G. Schwarzenbach, R. Wizinger, B. Flaschen-träger, E. Abderhalden, H. Schmid, H. v. Halban und K. Clusius. — Im Sommer 1948 konnte ich unter der Leitung von Herrn Prof. G. Schwarzenbach mit der vorliegenden Arbeit beginnen.

